

**LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE APPLIQUÉE À L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ ET DE LA SÉLECTIVITÉ DE
MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN CHIMIE ORGANIQUE**

par

Odile Moutounet

Thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, janvier 2018

Le 13 janvier 2018

*le jury a accepté la thèse de Madame Odile Moutounet
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Claude Legault
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Guillaume Lamoureux
Évaluateur externe
Université Concordia

Professeur Armand Soldera
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Yves Dory
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Jean-Philippe Bellenger
Président-rapporteur
Département de chimie

SOMMAIRE

Grâce à la chimie computationnelle, nous avons pu étudier la réactivité et la sélectivité de trois familles de réactions en chimie organique. Nous avons utilisé la méthode DFT avec la fonctionnelle M06-2X pour l'ensemble de nos projets. Les réactions promues par l'iode hypervalent étudiées dans cette thèse sont en rapport direct avec les travaux réalisés au sein de notre laboratoire de recherche. La collaboration réalisée sur les BACs et les NHCs est un travail pionnier dans l'étude mécanistique détaillée de ces catalyseurs.

Dans le premier chapitre nous nous sommes intéressés à des réactions de cyclisation et de S_N2 promue par l'iode hypervalent. Cette étude avait pour but de prédire l'influence de différents groupements sur la préférence entre ces deux réactions, dans le but de favoriser la création d'une liaison carbone-carbone. Nous avons pu démontrer que la présence de certains groupements permet d'envisager la formation de cycles à cinq membres.

Le second chapitre porte sur la réaction d'hydrolyse oxydante de chloroalcènes, impliquant le réactif de Koser. Nos calculs ont permis de rationaliser les résultats expérimentaux de l'observation de la migration interne du phényle. Nous avons également confirmé que l'intermédiaire provenant de l'addition d'une molécule d'eau permet de favoriser la migration interne du chlore. Enfin, nous avons appuyé la possibilité d'un mécanisme « release-and-catch » proposé à la suite d'une expérience de mélange réalisée au sein du laboratoire.

Finalement, nous avons pu réaliser une collaboration avec le Professeur Michel Gravel sur la réactivité et la sélectivité de la réaction de Stetter catalysée par un BAC ou un NHC. Nous avons été en mesure de déterminer que la différence de réactivité observée dépend essentiellement de la nature de l'étape déterminante. La sélectivité observée expérimentalement a également pu être rationalisée grâce aux calculs. Pour finir, les premières conclusions concernant la condensation de benzoïne ont été établies.

Mots-clés : chimie computationnelle, chimie organique, iode hypervalent, α -chloration, cyclisation, organocatalyseur, réaction de Stetter, condensation de benzoïne.

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier Claude Legault pour m'avoir accueillie au sein de son groupe de recherche, en 2013. Un grand merci pour ton soutien et ta patience. J'ai vraiment apprécié travailler sous ta supervision. Toutes nos discussions m'ont grandement aidée à progresser dans mon travail, je te remercie pour ta franchise et ton envie de me transmettre les connaissances nécessaires à l'avancement des différents projets que j'ai eu la chance de pouvoir effectuer. Merci pour tous tes conseils et m'avoir accompagnée jusqu'au bout, même dans les moments plus difficiles.

Je remercie également Yves Dory, Armand Soldera et Guillaume Lamoureux pour avoir accepté d'évaluer ma thèse et contribuer ainsi à l'avancement de ma recherche. Merci aussi à Jean-Philippe Bellenger d'être le président-rapporteur du présent travail.

J'adresse mes remerciements suivants à Jean-Marc Chapuzet et Solange Thériault pour leur enthousiasme et leur aide dans les situations de problèmes administratifs. Enfin, merci à Philip Richter pour sa précieuse aide pour résoudre les problèmes techniques liés à l'informatique. Merci également à l'ensemble des professeur(e)s du département de chimie pour leur enthousiasme et leur passion à partager leurs connaissances.

Je remercie la faculté des sciences de l'Université de Sherbrooke pour son soutien financier et m'avoir donné les possibilités de pouvoir présenter mon travail lors d'importantes conférences

Mais une thèse c'est également une multitude de rencontres avec d'autres étudiants qu'il ne faudrait pas oublier. Un énorme merci à Yoann qui a été mon premier contact étudiant au sein du département de chimie et qui a été d'une grande aide dans mon intégration au reste des groupes de chimie organique. Au fil du temps tu es devenu un ami précieux. Je souhaite remercier ensuite toutes les personnes des différents groupes que j'ai côtoyées, merci de m'avoir incluse parmi vous, moi qui faisais une drôle de chimie (à vos yeux). J'ai vraiment apprécié les pauses de midi et toutes les sorties et soirées que nous avons pu faire tous ensemble, de beaux souvenirs et de beaux fou-rires : Alain, Antoine, Jonathan, Martin, Samuel, Patrick, Shawn, Kévin, Philippe, Nora, Nicolas, Ludovic, Anthony, Jean-Philippe, Pascal (et ses précieux conseils). J'adresse une mention particulière à Florian avec qui j'ai cohabité pendant quelques mois, merci pour ta sympathie et ton enthousiasme. Enfin, deux personnes qui ont énormément compté et qui

compteront encore longtemps : Johanne et Vincent. Johanne, merci pour ton grain de folie, ton énergie, nos soirées discussions, surtout ne change pas. Vincent tu es devenu plus qu'un simple collègue de groupe. Je suis heureuse de te considérer aujourd'hui comme un ami proche. Merci pour ton écoute, ta disponibilité, tes nombreuses blagues et tous les bons moments passés ensemble.

Durant mon séjour à Sherbrooke, j'ai eu la chance de faire la connaissance de personnes merveilleuses en-dehors du département de chimie. Mon arrivée à Sankofa a été pour moi le début d'une belle aventure dans la danse africaine et la danse gitane. Merci à Julie qui m'a fait confiance et m'a permis d'intégrer la troupe, j'apprécie particulièrement ta belle énergie et ta passion de la danse. Merci à toutes les autres personnes que je côtoie dans cet environnement et qui me donne un peu un sentiment de seconde famille : Marie-Hélène, Nancy, Mélissa, Robert, Agathe, Émilie, Pauline, Andrée-Ann C., Olivier, Marie-Pierre. Une mention spéciale pour Jean-Marie, merci pour cette belle amitié qu'on a réussi à développer, pour toutes les blagues (bêtes) que l'on fait et pour ton optimisme et ton soutien. C'est bien grâce à toi que je joue des douns aujourd'hui et que j'ai découvert pas mal d'événements à Shebrooke.

La vie d'étudiante à l'étranger n'est pas toujours simple et être bien entourée est une force. Je ne pourrais être plus chanceuse d'avoir trouvé sur mon chemin trois drôles de dames : Andrée-Ann, Karine et Lauriane. Je sais que je peux compter sur vous en cas de coups durs et vous m'avez bien aidé à passer à travers cette étape du doctorat. Andrée-Ann un énorme merci pour ton dynamisme, ta belle vision de la vie. Merci pour m'avoir invitée dans ta famille et m'avoir fait sentir à l'aise, merci pour tous les moments passés ensemble, toutes les deux ou avec tes deux p'tits gars que j'adore. J'espère que ces moments seront encore nombreux (j'y compte bien en tout cas). Un immense merci à Karine pour m'avoir accueillie chez elle et m'avoir offert un superbe cadre pour la fin de ma rédaction. Merci pour toutes les blagues et les fou-rires, pour me faire sentir chez moi chez toi. Merci d'être là aussi quand ça va moins bien et de prendre le temps de m'écouter lors de nos pauses thé. Je suis vraiment heureuse d'avoir croisé ton chemin et j'espère qu'on va encore voyager longtemps ensemble. Enfin, merci Laurie d'être toi, de « feeler » si bien les choses. C'est toujours un plaisir de te voir et de se faire une petite soirée ensemble. Merci pour ta belle positivité et ton partage de la musique et de ta voix. J'espère bien qu'il y aura encore de nombreux moments heureux en ta compagnie. Merci ma gang de pieds nus !

Je pense également à mes amies de longue date restées en France mais avec qui le lien est resté toujours aussi fort, malgré ces années loin de France. Elles ont été là pour moi et notre amitié et notre complicité

sont restées intactes à travers le temps : Johanne (20 ans déjà!), Alice (merci la musique), Anne-Marie (merci le foot gaélique) et Marie (vive le lycée). Je sais maintenant que quoi qu'il arrive dans nos vies, je peux compter sur vous. Encore merci pour toutes ces belles années et pour les nombreuses à venir!

Enfin, je ne serais jamais arrivée à ce point de ma vie sans l'aide et les encouragements de mes parents. J'ai vraiment de la chance d'être votre fille et je sais que si vous êtes fiers de moi aujourd'hui, je suis encore plus fière d'avoir des parents comme vous. Vous avez toujours su être là quand il le fallait, pour m'accompagner et me remonter le moral mais aussi pour partager mes plus belles joies et réussites : merci ! La famille c'est important alors un énorme merci à ma sœur pour sa disponibilité, son soutien et toutes nos discussions (malgré le décalage horaire) et un grand merci à mon frère pour son soutien et ses blagues nulles qui me feront toujours rire.

À mes parents.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	I
REMERCIEMENTS	II
TABLE DES MATIÈRES	V
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES ÉQUATIONS.....	XIV
LISTE DES SCHÉMAS.....	XV
INTRODUCTION GENERALE.....	1
I.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité	1
I.1.1. Généralités	1
I.1.2. Les fonctionnelles du Minnesota	3
I.1.3 Les bases d'orbitales de Pople	4
I.2. Le modèle de solvation SMD	5
I.3. Grandeurs thermodynamiques.....	9
I.3.1. Énergie interne et enthalpie.....	10
I.3.2. Énergie libre de Gibbs.....	12
I.4. Projet de thèse.....	13
I.4.1. Étude d'un mécanisme réactionnel	14
I.4.2. Comparaison de la réactivité entre des phosphines et des amines	18
I.4.3. Présentation du projet.....	21
I.5. Choix de la méthode de calcul.....	24
I.5.1. Choix de la fonctionnelle	24
I.5.2. Choix des bases.....	26
CHAPITRE 1 : APPROCHE COMPUTATIONNELLE DE LA COMPARAISON ENTRE S _N 2	
INTERMOLÉCULAIRE ET CYCLISATION IMPLIQUANT UN RÉACTIF D'IODE	
HYPERVALENT.....	28
1.1. Introduction.....	28
1.1.1. L'hypervalence	28
1.1.2. Propriétés de l'iode hypervalent.....	30

1.2. Présentation du projet	32
1.3. Détails méthodologiques.....	35
1.4. Présentation des différents chemins réactionnels	36
1.5. Analyse des diagrammes d'énergie libre	37
1.5.1. Influence des différents substituants sur les barrières d'activation	39
1.5.2. Stabilité des carbocations	40
1.5.3. Comparaison entre $n = 1$ et $n = 2$	41
1.6. Cas où $R^1 = \text{CH}_2\text{-SiMe}_3$ et $R^2 = \text{H}$, pour $n = 1, 2$	42
1.6.1. Présentations des différents chemins réactionnels	42
1.6.2. Analyse des diagrammes d'énergie libre.....	43
1.6.3. Conclusion.....	46
1.7. Conclusion	47
CHAPITRE 2 : ÉTUDE COMPUTATIONNELLE DE MÉCANISMES D'HYDROLYSE OXYDANTE DE CHLOROALCÈNES IMPLIQUANT UN RÉACTIF D'IODE HYPERVALENT	49
2.1. Introduction.....	49
2.1.1. Précédent expérimental	50
2.1.2. Présentation du projet computationnel	51
2.2. Comparaison entre H_2O et TsO^- jusqu'à l'intermédiaire commun	52
2.2.1. Présentation des deux chemins réactionnels	52
2.2.2. Analyse du diagramme d'énergie libre	53
2.3. Comparaison des trois chemins réactionnels proposés, à partir de l'intermédiaire commun ..	55
2.3.1. Présentation des différents chemins réactionnels	55
2.3.2. Analyse des diagrammes d'énergie	57
2.4. Comparaison des chemins lors de l'attaque de l'eau sur l'intermédiaire commun	61
2.4.1. Présentation des différents chemins réactionnels	61
2.4.2. Analyse des diagrammes d'énergie	62
2.5. Considération de l'attaque externe de Cl^-	65
2.6. Conclusion	67
CHAPITRE 3 : ÉTUDE DFT DE LA RÉACTIVITÉ DE BIS(AMINO)CYCLOPROPÉNYLIDÈNES COMME ORGANOCATALYSEURS DANS LA RÉACTION INTERMOLÉCULAIRE DE STETTER	69
3.1. Introduction.....	69

3.1.1. La place des carbènes <i>N</i> -hétérocycliques et des bis(amino)cyclopropénylidènes en chimie	69
3.1.2 Les travaux du professeur Michel Gravel	72
3.2. Présentation de la collaboration	76
3.3. Détails computationnels.....	77
3.5. Étude de la réactivité des deux catalyseurs.....	78
3.5.1. Comparaison des chemins réactionnels pour le BAC	79
3.5.2. Comparaison des chemins réactionnels pour le NHC	81
3.5.4. Conclusions sur la réactivité.....	82
3.4. Dépendance au catalyseur de l'état de transition.....	84
3.6. Étude de la sélectivité	86
3.6.1. Étude de la chimiosélectivité pour le catalyseur BAC	87
3.6.1.1. Diagramme d'énergie	87
3.5.1.2. Application du modèle cinétique de Kozuch et Shaik	88
3.6.2. Réaction de compétition entre deux aldéhydes, pour le catalyseur NHC	92
3.6.2.1. Diagramme d'énergie	92
3.6.3. Conclusion sur la sélectivité.....	93
3.7. Étude de la condensation de benzoïne	95
3.7.1. Comparaison entre la réaction de Stetter et la condensation de benzoïne pour le <i>p</i> -méthoxybenzaldéhyde, dans le cas du BAC	95
3.7.2. Comparaison entre la réaction de Stetter et la condensation de benzoïne pour le <i>p</i> -formylbenzoate de méthyle, dans le cas du BAC.....	98
3.7.3. Chemins alternatifs dans le cas du BAC	100
3.6.4. Comparaison entre la réaction de Stetter et la condensation de benzoïne pour le <i>p</i> -méthoxybenzaldéhyde, dans le cas du NHC	103
3.6.5. Comparaison entre la réaction de Stetter et la condensation de benzoïne pour le <i>p</i> -formylbenzoate de méthyle, dans le cas du NHC	106
3.8. Conclusion	107
CONCLUSION GENERALE	112
RÉFÉRENCES ET NOTES	114
ANNEXE 1 : COORDONNÉES, ÉNERGIES ET CORRECTIONS THERMIQUES POUR LES MOLÉCULES DU CHAPITRE 1.....	122

ANNEXE 2 : COORDONNÉES, ÉNERGIES ET CORRECTIONS THERMIQUES POUR LES MOLÉCULES DU CHAPITRE 2.....	170
ANNEXE 3 : COORDONNÉES, ÉNERGIES ET CORRECTIONS THERMIQUES POUR LES MOLÉCULES DU CHAPITRE 3.....	211

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Ac	Acétyle
ADD	Adduit
ALD	Aldéhyde
Ar	Aryle
BAC	Bis(amino)cyclopropénylidène
CAT ou cat.	Catalyseur
CET	Cétone
CG	Combinaison de groupements
Cl ⁻	Chlorure
COM	Commun
COMP	Complexe
CYC	Cyclisation
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMAP	4-(diméthylamino)pyridine
ECP	potentiels de cœur effectifs
Elim	Élimination
EN	Énone
EP	Époxyde
EPN	Équation de Poisson non-homogène
eq.	Équivalent
Et	Éthyle
ET	État de transition
exp.	Expérimentale
FRC	Fréquence de renouvellement du catalyseur
GP	Groupe partant
HCl	Acide chlorhydrique
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie
HOTs	Acide <i>p</i> -toluènesulfonique
HTIB	Hydroxy(tosyloxy)iodobenzène (réactif de Koser)

IB	Intermédiaire de Breslow
IDF	Intermédiaire déterminant la fréquence de renouvellement
INT	Intermédiaire
IOD	Iodonium
L	Ligand
LCAO	Combinaison linéaire des orbitales atomiques
LUMO	Orbitale moléculaire vide la plus basse en énergie
<i>m</i> -CPBA	Acide métachloroperbenzoïque
Me	Méthyle
MeCN	Acétonitrile
NHC	Carbène <i>N</i> -hétérocyclique
OH	Hydroxy
OX	Oxétane ou oxonium
PCM	Modèle du continuum polarisable
PF	Produit final
Ph	Phényle
PhI	Iodobenzène
rel.	Relative
rxn	Réaction
SCRF	Champ de réaction auto-cohérent
SMD	Modèle de solvation basé sur la densité
S _N 2	Substitution nucléophile de type 2
SSA	Surface de solvant accessible
t. a.	Température ambiante
TDF	État de transition déterminant la fréquence de renouvellement
TfO ⁻	Triflate
TMS	Triméthylsilane
TsO ⁻	Tosylate
VIN	Vinylique
ZPE	Correction au point zéro
ZW	Espèce zwitterionique

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Valeurs des énergies libres relatives (en kcal/mol) pour les différentes CG.	39
Tableau 2. Valeurs des énergies libres relatives (en kcal/mol) pour les différentes CG.	45
Tableau 3. Comparaison des différentes méthodes pour la prise en compte de HCl (en kcal/mol).	59
Tableau 4. Comparaison des valeurs des énergies d'activation (kcal/mol) pour les différents chemins réactionnels considérés.	65
Tableau 5. Réaction de Stetter pour les précatalyseurs 3-16 et 3-17	73
Tableau 6. Réactions de compétition entre deux aldéhydes.	75

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Illustration du modèle du continuum de solvant.....	6
Figure 2. Diagramme d'enthalpies (kJ/mol).	17
Figure 3. Exemple d'études réalisées pour différentes fonctionnelles. Figure extraite de la référence 10.	25
Figure 4. Illustration de la forme des pseudo-orbitales.	27
Figure 5. Représentation des orbitales moléculaires pour la liaison hypervalente, 3 centres - 4 électrons.	29
Figure 6. Exemples de molécules hypervalentes avec, l'atome hypervalent en bleu et les ligands en vert.	30
Figure 7. Structures les plus communes des composés d'iode hypervalent.	30
Figure 8. Diagrammes d'énergie libre pour les différentes CG.	38
Figure 9. États de transition pour la réaction de S_N2 (à gauche) et pour la cyclisation (à droite). Les tirets indiquent un bris ou une formation de liaison.	40
Figure 10. Intermédiaire de cyclisation pour les différentes CG.	41
Figure 11. Diagrammes d'énergie libre, $R = SiMe_3$ et $R' = H$	45
Figure 12. État de transition pour la formation du cycle à 5 membres (à gauche) et intermédiaire de cyclisation (à droite), pour $n = 1$	46
Figure 13. État de transition pour la formation du cycle à 5 membres (à gauche) et intermédiaire de cyclisation (à droite), pour $n = 2$	46
Figure 14. Diagramme d'énergie libre du système de départ à l'intermédiaire commun.	54
Figure 15. Structures obtenues pour les différents intermédiaires 2-INT4.	58
Figure 16. Diagramme d'énergie libre pour les différents chemins réactionnels proposés, en tirets les valeurs obtenues avec la nouvelle représentation de HCl.	60
Figure 17. Diagramme d'énergie libre pour le groupement -OH. Comparaison des trois chemins réactionnels possibles.	64
Figure 18. Représentations des différentes hybridations d'un carbène.	69
Figure 19. Premier carbène isolé (3-4) et carbènes dominant le domaine (3-5, 3-6, 3-7).	70
Figure 20. Espèces réactives générées <i>in situ</i>	71
Figure 21. Sels et leurs carbènes correspondants étudiés entre 2006 et 2013.	72
Figure 22. Les différents intermédiaires envisagés.	79

Figure 23. Diagramme d'énergie libre de la comparaison des deux aldéhydes pour le BAC.	80
Figure 24. Diagramme d'énergie libre de la comparaison des deux aldéhydes pour le NHC.	82
Figure 25. Intermédiaires 3-NHC-IBa et 3-NHC-IBb	83
Figure 26. Les différents états de transition étudiés.	84
Figure 27. États de transition obtenus pour la formation du lien C-C. En haut celui pour le catalyseur BAC, en bas celui pour le NHC.	86
Figure 28. Diagramme d'énergie libre de la réaction de compétition entre le furfural et le <i>p</i> -formylbenzoate de méthyle, dans le cas du BAC.	88
Figure 29. Application visuelle du modèle cinétique pour le furfural, dans le cas du BAC.	91
Figure 30. Application visuelle du modèle cinétique pour le <i>p</i> -formylbenzoate de méthyle, dans le cas du BAC.	91
Figure 31. Diagramme d'énergie libre de la réaction de compétition entre le furfural et le <i>p</i> -formylbenzoate de méthyle, dans le cas du NHC.	93
Figure 32. Diagramme d'énergie libre pour la comparaison entre les réactions de Stetter et de condensation de benzoïne, dans le cas du <i>p</i> -méthoxybenzaldéhyde, pour le BAC.	97
Figure 33. Diagramme d'énergie libre pour la comparaison entre les réactions de Stetter et de condensation de benzoïne, dans le cas du <i>p</i> -formylbenzoate de méthyle, pour le BAC.	99
Figure 34. Diagramme d'énergie libre des chemins alternatifs pour le <i>p</i> -méthoxybenzaldéhyde.	103
Figure 35. Diagramme d'énergie libre des chemins alternatifs pour le <i>p</i> -formylbenzoate de méthyle.	103
Figure 36. Diagramme d'énergie libre pour la comparaison entre les réactions de Stetter et de condensation de benzoïne, dans le cas du <i>p</i> -méthoxybenzaldéhyde, pour le NHC.	105
Figure 37. Diagramme d'énergie libre pour la comparaison entre les réactions de Stetter et de condensation de benzoïne, dans le cas du <i>p</i> -formylbenzoate de méthyle, pour le NHC.	107
Figure 38. Exemple d'intermédiaires similaires à l'oxétane.	111

LISTE DES ÉQUATIONS

[I.1]	2
[I.2]	2
[I.3]	3
[I.4]	6
[I.5]	6
[I.6]	6
[I.7]	6
[I.8]	7
[I.9]	8
[I.10]	8
[I.11]	8
[I.12]	9
[I.13]	10
[I.14]	10
[I.15]	10
[I.16]	10
[I.17]	10
[I.18]	10
[I.19]	11
[I.20]	11
[I.21]	11
[I.22]	11
[I.23]	11
[I.24]	12
[I.25]	12
[I.26]	12
[I.27]	12
[I.28]	26
[3.1]	89
[3.2]	89
[3.3]	89

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 1.	15
Schéma 2.	20
Schéma 3.	21
Schéma 4.	22
Schéma 5.	23
Schéma 6.	31
Schéma 7.	31
Schéma 8.	32
Schéma 9.	32
Schéma 10.	34
Schéma 11.	35
Schéma 12.	37
Schéma 13.	43
Schéma 14.	49
Schéma 15.	50
Schéma 16.	50
Schéma 17.	51
Schéma 18.	52
Schéma 19.	53
Schéma 20.	56
Schéma 21.	62
Schéma 22.	65
Schéma 23.	67
Schéma 24.	67
Schéma 25.	71
Schéma 26.	72
Schéma 27.	74
Schéma 28.	74
Schéma 29.	76
Schéma 30.	77

Schéma 31.	95
Schéma 32.	100
Schéma 33.	102
Schéma 34.	112

INTRODUCTION GENERALE

Depuis toujours, la curiosité pousse les scientifiques à comprendre le monde qui les entoure, grâce à différentes matières comme les mathématiques, la biologie, la physique ou encore la chimie. Cette dernière est une science relativement récente et les progrès très rapides ainsi que les découvertes nombreuses et variées ont amené les chimistes du XIX^e siècle à se spécialiser. La chimie s'est donc divisée en différentes branches parmi lesquelles on retrouve la chimie organique, la chimie du solide ou encore la chimie-physique.¹ Celle-ci s'est elle-même séparée en deux grands domaines ; les chimistes théoriciens ont développé différents modèles et théories afin de décrire des systèmes chimiques de plus en plus compliqués, avec de plus en plus de précision. Les chercheurs en chimie computationnelle se sont ensuite attelés à développer des algorithmes permettant de résoudre les équations très complexes des théoriciens. Ces méthodes de calculs peuvent ensuite être utilisées afin d'expliquer et de rationaliser des observations expérimentales ; voire même de prédire des réactions potentielles.

I.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité

Depuis le début du XXI^e siècle, de grandes avancées en chimie théorique ont été possibles grâce à l'évolution constante et rapide des ressources informatiques, des méthodes théoriques et également grâce à l'amélioration et la parallélisation des algorithmes. Ainsi, si à la fin du XX^e siècle, il était souvent nécessaire de simplifier les molécules étudiées afin de réduire les coûts et le temps des calculs effectués, ces contraintes ont grandement diminué avec l'augmentation de la puissance de calcul désormais disponible. De nos jours, il est donc possible de déterminer de façon satisfaisante les propriétés, conformations et énergies de nombreuses molécules, et ce avec des coûts en mémoire et des temps de calcul raisonnables (pas plus de quelques jours). À cette fin, de nombreuses méthodes ont été développées et sont utilisées pour résoudre les problèmes en chimie computationnelle. Nous nous intéresserons à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) puisque c'est celle employée dans le cadre du travail présenté ici.

I.1.1. Généralités

C'est à la fin des années 1920, que le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité apparaît, avec le modèle de Thomas-Fermi, développé indépendamment par les deux chercheurs.²

Ils introduisent l'idée d'exprimer l'énergie d'un système comme une fonction de la densité électronique (ρ) plutôt que la fonction d'onde Ψ dans la résolution de l'équation de Schrödinger (*[I.1]*).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad [\text{I.1}]$$

La notion de densité électronique présente l'avantage de ne dépendre que de trois coordonnées spatiales, et ce quel que soit le nombre d'électrons du système. Au contraire, la fonction d'onde électronique repose sur quatre coordonnées pour chaque électron, trois coordonnées spatiales et une coordonnée de spin, ce qui rend les calculs extrêmement complexes et coûteux, selon la taille du système étudié. Quelques années plus tard, Dirac puis Weizsäcker³ ont proposé des améliorations au modèle mais celui-ci s'est tout de même révélé incapable de décrire la liaison chimique de façon raisonnable.⁴

Il faut attendre 1964 et Hohenberg et Kohn pour que le modèle connaisse une véritable évolution. En effet, ils parviennent à démontrer que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle (une fonction de fonction) de la densité électronique de l'état fondamental.⁵ Malheureusement, si le théorème confirme effectivement l'existence d'une fonctionnelle reliant les deux quantités, il n'en donne pas la forme. C'est encore aujourd'hui un des objectifs majeur en DFT.⁶

L'année suivante, Kohn et Sham proposent un formalisme⁷ permettant de résoudre leur théorème, celui-ci est encore à la base de l'application de la DFT en chimie computationnelle. Étant donné qu'il est impossible de calculer analytiquement l'ensemble d'un système d'électrons en interaction, le formalisme proposé induit de le remplacer par un ensemble d'électrons indépendants et évoluant dans un potentiel externe. Au système réel est alors associé un système virtuel et fictif qui possède la même densité électronique pour son état fondamental mais dans lequel les électrons n'ont pas d'interactions. D'après le formalisme de Kohn-Sham, l'énergie électronique à l'état fondamental d'un système à n électrons et N noyaux peut s'écrire de la façon suivante :

$$E[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(r_1) \nabla_i^2 \Psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{X=1}^N \int \frac{Z_X}{r_{Xi}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E^{XC}[\rho] \quad [\text{I.2}]$$

Ψ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) représente les orbitales de Kohn-Sham, c'est-à-dire les orbitales moléculaires représentant la densité électronique du système virtuel. Le premier terme de [I.2] correspond à l'énergie cinétique des électrons n'interagissant pas entre eux, elle peut donc être calculée exactement. Le second terme compte pour les interactions noyaux-électrons. Le troisième terme représente les répulsions coulombiennes pour lesquelles tous les électrons sont pris en compte dans la densité totale. Un même électron a donc une certaine densité en r_1 et en r_2 ce qui implique que la relation le fait interagir avec lui-même ; c'est ce qu'on nomme l'erreur de « self-interaction ». Finalement, le quatrième terme correspond à l'énergie d'échange-corrélation et permet la correction de l'énergie cinétique provenant de l'interaction

des électrons entre eux en même temps qu'il représente la partie de l'énergie potentielle d'interaction électron-électron non incluse dans le terme coulombien.

On divise généralement cette énergie en deux termes séparés, un terme d'échange, E^X , et l'autre de corrélation, E^C :

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho] \quad \text{[I.3]}$$

$E^X[\rho]$ représente les interactions entre les électrons de même spin et le terme de corrélation représente celles des électrons de spin opposé. Ces deux termes sont aussi des fonctionnelles de la densité électronique, on nomme donc les fonctionnelles correspondantes fonctionnelle d'échange et fonctionnelle de corrélation. Ces termes sont classés selon qu'ils représentent des fonctionnelles locales, dépendant uniquement de la densité électronique ρ , des fonctionnelles au gradient corrigé, dépendant à la fois de ρ et de son gradient $\nabla\rho$. Enfin, on distingue également des fonctionnelles qui dépendent de la densité et de son gradient mais également d'autres termes. Cette énergie d'échange-corrélation est la seule inconnue du système dans le sens où aucune expression analytique exacte n'existe pour la calculer ; sa construction et son estimation sont issues d'approximations, ce qui en fait la source principale d'imprécision en DFT

I.1.2. Les fonctionnelles du Minnesota

Une des approches employées dans le processus de détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation a été de se servir de données expérimentales afin d'aider à déterminer et à tester différentes écritures analytiques. C'est cette idée qui a été utilisée dans le cas de la fonctionnelle, très connue et utilisée, B3LYP et qui a été reprise par Becke lors du développement de sa fonctionnelle B97 qui contient dix paramètres.⁸ Cependant, il est difficile de déterminer le nombre de paramètres qui devraient être utilisés pour décrire la fonctionnelle d'échange-corrélation de façon optimale et la réponse est toujours inconnue à ce jour.⁹

C'est dans ce but de paramétrisation que le groupe de Truhlar a développé la suite de fonctionnelles hybrides du Minnesota M06.^{10,11} Les différentes fonctionnelles ont été optimisées sur un grand nombre d'espèces chimiques différentes et possèdent toutes une valeur d'échange Hartree-Fock différente. La fonctionnelle M06 possède 27% d'échange HF, M06-2X en possède 54% (2X pour le double d'échange). La suite comprend également la fonctionnelle M06-HF qui présente 100% d'échange HF, on parle alors de fonctionnelle d'échange pur HF et enfin, M06-L qui est entièrement locale et ne possède pas d'échange HF. Il existe également d'autres suites de fonctionnelles du Minnesota telles que M05, M08 ou encore

M11.¹² Toutes ces fonctionnelles ont la particularité d'intégrer une partie des interactions à moyenne distance,¹³ qui, quand elles sont regroupées avec les interactions à longue portée, sont appelées forces de dispersion. Ces dernières jouent un rôle particulièrement important dans les systèmes, donnant lieu à des interactions non-covalentes telles que les forces de van der Waals ou l'empilement π . Cet ensemble de fonctionnelles a exhibé de bonnes performances pour de nombreux systèmes chimiques et biologiques, souvent meilleures que la fonctionnelle B3LYP.^{11,14}

Par ailleurs, pour pouvoir effectuer les calculs que l'on souhaite, il est nécessaire d'ajouter des bases de fonctions représentant les orbitales moléculaires du système, ensemble ajouté à la fonctionnelle choisie.

I.1.3 Les bases d'orbitales de Pople

Une des méthodes les plus courante pour déterminer les orbitales d'un système est la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) qui consiste à exprimer les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques des différents atomes du système considéré. Cependant, l'expression de ces orbitales est difficile et le choix de la base de fonctions les représentant est important puisqu'il détermine en grande partie la précision du calcul ; en général, plus la base est étendue plus les résultats devraient être bons puisque la structure électronique est mieux décrite mais plus le temps de calcul est grand.

Les bases de Slater et les bases de Pople représentent les deux grandes classes de fonctions utilisées par les logiciels de chimie quantique. Les bases, ou fonctions, de Slater sont directement inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes et se comportent comme les orbitales réelles aux limites. Cependant, ces fonctions sont difficiles à traiter lorsque l'on considère des intégrales biélectroniques avec des orbitales centrées sur différents atomes. Afin de pallier ce problème, ces bases ont été remplacées par des fonctions gaussiennes qui réduisent considérablement le temps de calculs. Dans le but de reproduire au mieux les bases de Slater, on utilise des combinaisons de fonctions gaussiennes, méthode dont font parties les bases de Pople.

On écrit ces bases à valences séparées selon la notation générale $\mathbf{N-MM'G}$. Les orbitales de cœur, qui ne participent pas à la liaison chimique, sont représentées par une combinaison linéaire de \mathbf{N} fonctions gaussiennes. Chaque orbitale de valence, impliquée dans les liaisons chimiques, est décomposée en plusieurs fonctions, décrites par \mathbf{M} et $\mathbf{M'}$ gaussiennes. Si les orbitales de valence sont décrites par deux jeux de fonctions, on dit que la base est « double zêta » ; dans le cas de trois jeux de fonctions, la base est dite « triple zêta », et ainsi de suite. Étant donné que ce sont les orbitales de valence qui interviennent dans la réactivité chimique de l'atome, il est important d'avoir une description plus flexible que pour les

orbitales de cœur. Ces orbitales, participant aux liaisons, sont plus délocalisées et il est nécessaire de faire apparaître cette propriété dans les bases choisies. Pour cela, on ajoute généralement une fonction dite de polarisation qui donne une bonne description la déformation du nuage électronique de l'atome au sein de la molécule.¹⁵ De plus, des fonctions diffuses, qui décroissent plus lentement en s'éloignant du noyau, peuvent également être ajoutées afin de mieux décrire les interactions à longue distance (van der Waals) et les systèmes anioniques.¹⁶ Un exemple fréquent de bases rencontrées est 6-31+G(d,p) qui correspond à la contraction de six fonctions gaussiennes (indiquées par le G) pour décrire les orbitales de cœur, une combinaison de trois fonctions gaussiennes et une fonction gaussienne simple pour représenter les orbitales de valence (base double zêta). Par ailleurs, la présence du + indique une fonction diffuse et la notation (d,p) souligne la présence de fonctions de polarisation pour tous les atomes, y compris les hydrogènes.

Mais, la description des systèmes chimiques étudiés ne se limite pas toujours aux orbitales des atomes présents, il est parfois nécessaire de prendre en compte le milieu dans lequel les réactions de produisent, on peut alors utiliser un modèle de solvation pour rendre compte des interactions supplémentaires qui peuvent exister en phase liquide.

I.2. Le modèle de solvation SMD

La plupart des réactions en chimie organique et organométallique sont réalisées dans un solvant. Il est donc nécessaire de pouvoir tenir compte de celui-ci et des effets qu'il peut avoir sur la géométrie, l'énergie ou la réactivité du soluté lors des calculs. Il existe deux approches permettant de prendre en compte la solvation ; la première considère le solvant de façon explicite en prenant en compte les molécules de solvant dans le calcul. La deuxième approche est dite implicite et considère le solvant comme un volume diélectrique continu (*Figure 1*).^{17,18,19,20} Ces modèles ont été conçus pour réaliser des prédictions fiables des énergies libres de solvation à des coûts de calcul relativement bas.

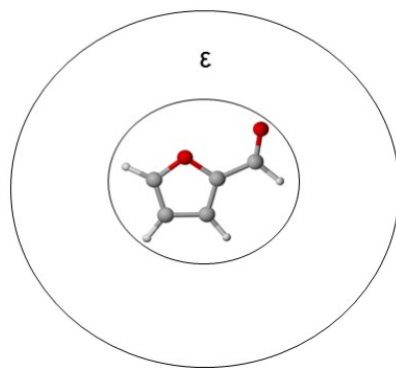


Figure 1. Illustration du modèle du continuum de solvant.

Dans le modèle du continuum de solvant,²¹ l'énergie libre de solution est décrite de la façon suivante :

$$G_{sln} = E_{sln} + G_{nes} + G_{tm,sln} \quad [\text{I.4}]$$

Où E_{sln} correspond à l'énergie électronique du soluté en solution. G_{nes} représente la contribution non-électrostatique, c'est-à-dire la cavitation et la dispersion-répulsion, et $G_{tm,sln}$ est la correction thermique en phase liquide, difficile à calculer. La définition standard de l'énergie libre de solvation est la suivante :

$$\Delta G_{solv} = G_{sln} - G_{gaz} \quad [\text{I.5}]$$

Avec G_{gaz} calculé comme suit :

$$G_{gaz} = E_{gaz} + G_{tm,gaz} \quad [\text{I.6}]$$

$G_{tm,gaz}$ est la correction thermique en phase gazeuse. La substitution des équations [I.4] et [I.6] dans l'équation [I.5] mène à l'expression suivante de l'énergie libre de solvation :

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{es} + \Delta G_{nes} + \Delta G_{tm} \quad [\text{I.7}]$$

Où ΔG_{es} correspond au changement de l'énergie électronique interne du soluté lorsque celui-ci passe de la phase gazeuse à la phase liquide, pour la même géométrie ; on peut appeler ce terme la contribution électrostatique. ΔG_{tm} est dû au changement de solvation dans la correction thermique, $G_{tm,sln} - G_{tm,gaz}$. Afin de pallier le problème du calcul de $G_{tm,sln}$, les modèles de continuum de solvant supposent une forte annulation entre les deux termes de corrections thermiques et le dernier terme de [I.7] devient alors négligeable.

Il existe différents modèles de continuum et le premier dont nous parlerons est le Modèle du Continuum Polarisable (PCM).¹⁹ Dans cette approche, le solvant est défini comme une distribution de charges sur la surface d'une cavité définie autour du soluté. Cette cavité est construite à partir de sphères centrées sur chaque atome et le solvant, qui est considéré comme homogène et polarisable, est caractérisé par sa constante diélectrique ϵ . La contribution électrostatique est calculée en utilisant la méthode de la charge de surface apparente dans laquelle le potentiel électrique produit par le continuum diélectrique polarisé est égal au potentiel électrique produit par une charge de surface apparente distribuée à la surface de la cavité. De plus, la contribution non-électrostatique à l'énergie libre de solvation inclut des termes relatifs à la cavitation et la dispersion-répulsion (G_{cav} , G_{dis} et G_{rep}) ; G_{cav} est le changement d'énergie libre associé à la formation de la cavité dans la phase liquide. Par ailleurs, en plus des méthodes employées pour calculer ces différents termes, leurs valeurs dépendent aussi de la définition des rayons atomiques utilisés pour construire la cavité moléculaire, du niveau de théorie des calculs et de la phase d'optimisation des géométries, gaz ou liquide.¹⁹

Le modèle PCM a inspiré le groupe de Truhlar dans le développement de nouveaux modèles de solvation et notamment l'approche SMD (modèle de solvation basé sur la densité). Le « D » signifie « densité » pour indiquer que la densité électronique totale du soluté est utilisée sans définir de charges atomiques partielles. Ce modèle est dit « universel » dans le sens où il est applicable à tout soluté, chargé ou non, dans un solvant ou un liquide pour lequel quelques descripteurs clés sont connus (en particulier la constante diélectrique, l'indice de réfraction, la tension de surface et des paramètres d'acidité et de basicité).

L'énergie libre de solvation de l'état fondamental, c'est à dire l'énergie libre pour le transfert entre les phases gazeuse et liquide, peut être décomposée de la manière suivante :

$$\Delta G_{S^o} = \Delta G_{ENP} + G_{CDS} + \Delta G^o_{conc} \quad \text{[I.8]}$$

L'indice ENP désigne les contributions électronique (E), nucléaire (N) et de polarisation (P) à l'énergie libre. G_{CDS} correspond aux changements associés à la cavitation du solvant (C), à l'énergie de dispersion (D) et aux modifications possibles dans la structure locale du solvant (S). Finalement, ΔG^o_{conc} permet de prendre en considération le changement de concentration entre la phase gazeuse et la phase liquide. Si on considère un état standard de la phase gazeuse à 1 atm alors ΔG^o_{conc} est égal à 1.89 kcal/mol ;²¹ afin d'avoir la meilleure description possible des systèmes étudiées, nous avons appliqué cette correction à tous les calculs d'énergie libre présentés dans ce travail.

La contribution ΔG_{ENP} à l'énergie libre de solvation est calculée selon un traitement en champ de réaction auto-cohérent (SCRF) où le champ de réaction est défini par résolution de l'équation de Poisson non-homogène (EPN) :

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \Phi) = -4\pi \rho_f \quad [\text{I.9}]$$

Où, ϵ est la permittivité relative, Φ représente le potentiel électrique scalaire et ρ_f correspond à la densité de charge du soluté. Ce dernier a une influence sur la polarisation du solvant ce qui induit une distorsion du soluté, le problème majeur des modèles de solvation implicite étant la frontière entre la cavité du soluté et le continuum de solvant.

Dans le modèle SMD, la limite est définie selon une superposition de sphères centrées sur les noyaux atomiques. Chaque sphère a un rayon ρ_k , appelé rayon intrinsèque de Coulomb dont la valeur dépend uniquement du numéro atomique des atomes du soluté. Cette limite forme ce que l'on nomme une surface de solvant accessible (SSA). En ce qui concerne la méthode des éléments frontière²² fréquemment utilisée pour résoudre les équations différentielles telles que l'équation [I.9], la cavité peut être exprimée de façon discrète ; il en découle alors que le champ de réaction, à une position arbitraire \mathbf{r} au sein de la cavité, peut être approximé de la façon suivante :

$$\phi(r) = \sum_m \frac{q_m}{|r - r_m|} \quad [\text{I.10}]$$

r_m est la position d'un élément m de surface sur la limite soluté-solvant (ces éléments sont appelés *tessera*) et q_m représente la charge de surface apparente sur l'élément m . La cavité est gardée la plus simple possible ce qui permet d'avoir une définition claire et systématique de la contribution électrostatique.

La contribution G_{CDS} à l'énergie libre de solvation est donnée par la formule suivante :

$$G_{CDS} = \sum_k^{atomes} \sigma_k A_k(R, \{R_{Z_k} + r_s\}) + \sigma^{[M]} \sum_k^{atomes} A_k(R, \{R_{Z_k} + r_s\}) \quad [\text{I.11}]$$

Où σ_k et $\sigma^{[M]}$ correspondent à la tension de surface atomique de l'atome k et à la tension de surface moléculaire, respectivement. A_k est la surface de solvant accessible (SSA)²³ de l'atome k . La SSA dépend de la géométrie \mathbf{R} , de l'ensemble $\{R_{Z_k}\}$ de tous les rayons de van der Waals atomiques et du rayon du solvant r_s que l'on ajoute à chaque rayon de van der Waals atomique. L'addition d'une valeur non-nulle pour le rayon du solvant définit les sphères utilisées pour calculer la SSA d'un soluté donné.²⁴ Pour le modèle SMD, les valeurs de Bondi²⁵ sont utilisées pour les rayons de van der Waals et le rayon du solvant est fixé à $r_s = 0.4\text{\AA}$. Les tensions de surface atomiques dépendent des numéros atomiques des différents atomes k et d'une fonction de commutation dépendante de la géométrie identique à celle utilisée dans le

modèle de solvation SM8.²⁶ De plus, les tensions de surface atomiques sont faites de façon à dépendre du solvant en définissant certains paramètres comme des fonctions d'un ensemble de descripteurs liés au solvant : l'indice de réfraction à température ambiante (conventionnellement 293K), les paramètres d'Abraham pour l'acidité et la basicité de la liaison hydrogène²⁷ et enfin des paramètres empiriques. Le modèle utilise également une tension de surface moléculaire qui est multipliée par la surface de solvant accessible totale du soluté. La tension de surface moléculaire est aussi fonction des descripteurs du solvant suivants : la tension de surface macroscopique du solvant à l'interface air/solvant à 298,15K, l'aromaticité carbonique, l'électronégativité des halogénures (F, Cl ou Br), le paramètre d'Abraham pour la basicité de la liaison hydrogène et des paramètres empiriques indépendants du soluté. Le modèle SMD peut être appliqué à n'importe quel solvant pour lequel les descripteurs macroscopiques pertinents sont connus ou estimables.

Grâce aux outils disponibles pour représenter au mieux les systèmes d'intérêt (fonctionnelles, ensemble de base, modèle de solvation), il est possible d'obtenir différentes grandeurs thermodynamiques et ainsi étudier la réactivité et la sélectivité de différentes réactions chimiques.

I.3. Grandeurs thermodynamiques²⁸

En chimie computationnelle, les méthodes de calcul sont basées sur l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère les électrons comme évoluant dans un champ de noyaux fixes. Cela implique donc que l'énergie électronique d'un système est calculée en fonction des coordonnées des noyaux ; l'ensemble de ces points constituant une surface d'énergie potentielle. Sur cette surface, les minima locaux sont points stationnaires d'ordre 0, on parle alors de positions d'équilibre. Au contraire, les états de transition sont appelés points de selle et relient deux positions d'équilibre, ils sont des points stationnaires d'ordre 1.

La nature de ces points extrêmes peut être vérifiée grâce à un calcul des fréquences de vibration. Dans le cas d'une molécule non-linéaire composée de N noyaux, il existe $3N - 6$ modes normaux de vibration. Chacun d'eux est associé à une déformation q_i de la géométrie qui modifie l'énergie du système. Pour l'approximation harmonique, la variation d'énergie vaut

$$E = \frac{1}{2} k_i q_i^2 \quad [\text{I.12}]$$

k_i est la constante de force associée à la déformation.

De plus, on associe cette déformation à une fréquence de vibration définie de la façon suivante, où μ_i est la masse réduite :

$$\nu_i = (2\pi)^{-1} \sqrt{k_i/\mu_i} \quad [\text{I.13}]$$

Les déformations autour des points stationnaires sont caractérisées par

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0 \quad [\text{I.14}]$$

Dans le cas d'un minimum local, c'est-à-dire un point stationnaire d'ordre 0, on a

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i^2} = k_i > 0 \quad [\text{I.15}]$$

Cela signifie donc que toutes les fréquences de vibration ν_i sont positives. Au contraire, dans le cas d'un point stationnaire d'ordre 1, la dérivée seconde obtenue correspond à

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_{i \neq r}^2} > 0 \text{ et } \frac{\partial^2 E}{\partial q_r^2} < 0 \quad [\text{I.16}]$$

Toutes les fréquences sont donc positives, excepté ν_r . Un état de transition correspond alors à un maximum d'énergie selon une déformation appelée coordonnée réactionnelle mais à un minimum selon toutes les autres déformations. En plus de permettre de vérifier la nature des points stationnaires, les calculs de fréquence permettent d'accéder aux grandeurs thermodynamiques du système.

I.3.1. Énergie interne et enthalpie

Tout système moléculaire possède une énergie interne qui peut être décomposée en une somme de différentes contributions : électronique, vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle. À celles-ci s'ajoute la correction au point zéro (ZPE) pour donner l'expression de l'énergie interne :

$$E = E_{\text{él}} + ZPE + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} \quad [\text{I.17}]$$

L'énergie électronique découle de l'approximation de Born-Oppenheimer. La ZPE, quant à elle, est une conséquence du principe d'incertitude d'Heisenberg²⁹ et est due au fait que, même à 0K, la molécule a une énergie vibrationnelle résiduelle. En effet, pour un mode normal de vibration i de fréquence ν_i , l'énergie est donnée par

$$E_i = h\nu_i \left(i + \frac{1}{2} \right) \quad [\text{I.18}]$$

De cette expression, il résulte que l'énergie du mode fondamental de vibration, $i = 0$, ne peut pas être nulle, quelle que soit la température du système.

On peut alors ajouter la ZPE à l'énergie électronique et ainsi obtenir l'énergie interne du système à 0K :

$$E_0 = E_{\text{él}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \quad [\text{I.19}]$$

Afin d'obtenir l'énergie interne du système à une température supérieure, il faut prendre en compte les autres contributions (vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle). Pour ce faire, il est nécessaire de faire appel à la thermodynamique statistique afin d'obtenir les expressions des corrections thermiques comme fonctions de la température. On utilise donc la fonction de partition moléculaire Q qui permet de transformer les niveaux d'énergie moléculaires en propriétés macroscopiques telles que les enthalpies et les entropies. Cette fonction a la forme générale suivante :

$$Q(V, T) = \sum_i \exp(-E_i/k_B T) \quad [\text{I.20}]$$

E_i correspond au $i^{\text{ème}}$ niveau énergétique moléculaire, k_B est la constante de Boltzmann et T la température. La fonction de partition fournit une mesure du nombre d'états thermiquement accessibles. Par exemple, quand $T \rightarrow 0\text{K}$, $Q \rightarrow 1$, ce qui signifie qu'un seul état est occupé. De la même manière, quand $T \rightarrow \infty\text{K}$, $Q \rightarrow \infty$. Étant donné que la totalité des niveaux énergétiques moléculaires n'est pratiquement jamais disponible, on adopte généralement un modèle dans lequel les excitations électronique, translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle sont non-couplées ou indépendantes les unes des autres, ce qui permet de séparer Q en un produit des fonctions de partition vibrationnelle, rotationnelle, translationnelle et électronique :

$$Q(V, T) = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{él}} \quad [\text{I.21}]$$

Par ailleurs, la première excitation électronique, et les suivantes, sont généralement thermiquement inaccessibles, $q_{\text{él}}$ est donc simplifiée par ω_0 qui correspond à la dégénérescence de l'état électronique fondamental. La contribution de chacune des fonctions de partition à l'énergie interne est donnée par

$$E_x = RT^2 \left(\frac{\partial \ln(q_x)}{\partial T} \right)_V \quad [\text{I.22}]$$

Sans entrer dans les détails, la contribution énergétique des mouvements vibrationnels, rotationnels et translationnels vaut, respectivement,

$$E_{\text{vib}} = \sum_i \frac{h\nu_i}{k_B} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_i/k_B T} - 1} \right) \quad [\text{I.23}]$$

$$E_{rot} = E_{trans} = \frac{3}{2}RT \quad [\text{I.24}]$$

On peut donc accéder à l'enthalpie du système puisque celle-ci est donnée par

$$H = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} + RT \quad [\text{I.25}]$$

I.3.2. Énergie libre de Gibbs

L'enthalpie libre³⁰ du système est définie comme

$$G = H - TS \quad [\text{I.26}]$$

Comme pour l'énergie interne, l'entropie se décompose en une somme de contributions des fonctions de partition vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle. Chacune d'entre elle est donnée par

$$S_x = R \left(1 + \ln(q_x) + T \left(\frac{\partial \ln(q_x)}{\partial T} \right)_V \right) \quad [\text{I.27}]$$

Il est à noter que l'expression de l'entropie fait intervenir le terme $\ln(q_x)$ dont le calcul nécessite des approximations. Le calcul de la contribution translationnelle, par exemple, passe par l'application de la loi des gaz parfaits afin d'estimer le volume apparaissant dans la fonction de partition associée. Cette approximation est à l'origine d'une surestimation de l'entropie au moment de la modélisation de réactions se produisant en solution. Dans le cas du calcul des contributions à l'énergie interne, le problème n'est pas présent étant donné que cette énergie fait intervenir une dérivée partielle dans laquelle V est considéré constant. Il n'existe pas encore de méthode parfaite pour obtenir une estimation de l'entropie en solution à partir de calculs réalisés en phase gazeuse.

Cependant, des corrections variées existent. Par exemple, le groupe de Sakaki néglige les mouvements rotationnels et translationnels car leurs contributions entropiques en phase condensée est faible.³¹ Dans le groupe de Martin, l'entropie translationnelle est calculée en remplaçant la pression standard (1 atm) par une pression de 1354 atm reflétant les conditions expérimentales de solution aqueuse.³² Dans ses calculs, Maseras additionne l'énergie de solvation et l'entropie calculée en phase gazeuse.³³ Enfin, pour les étapes de d'association ou de dissociation, Tobisch et plus récemment le groupe d'Adamo approximent l'entropie en solution à 2/3 de sa valeur en phase gazeuse.³⁴ Néanmoins, nous n'avons pas appliqué ces méthodes car il aurait été trop long et difficile de déterminer si ces corrections sont valides pour les mécanismes que nous avons étudiés.

Malgré les approximations utilisées par les nombreuses méthodes de calcul existant en chimie computationnelle, les chercheurs sont, de nos jours, tout de même capables d'obtenir de bonnes descriptions de la réalité, qualitativement si ce n'est parfois quantitativement. C'est donc grâce au développement de ces méthodes et des programmes de calcul que nous avons pu réaliser les travaux présentés ici.

I.4. Projet de thèse

La chimie organique expérimentale a connu un développement rapide, tout comme le domaine de la chimie théorique qui a pu évoluer rapidement grâce à l'essor de l'informatique, notamment l'augmentation de la puissance de calcul, l'accessibilité de plus en plus grande des logiciels de calcul et le développement continu des méthodes théoriques. De nos jours, la chimie computationnelle est largement répandue et permet l'obtention de nombreuses informations que l'expérience ne peut fournir. Les calculs théoriques, particulièrement ceux obtenus par la DFT,⁶ peuvent désormais être appliqués aux systèmes chimiques réels étudiés par les expérimentateurs. Cela permet d'accéder aux informations nécessaires à l'appréhension du comportement chimique d'une molécule telles que son énergie, sa géométrie, sa structure électronique, ses propriétés physico-chimiques ou encore sa réactivité.

Grâce à ses méthodes, il est notamment possible de déterminer les différentes conformations des molécules considérées ainsi que leurs énergies relatives. Il est également possible d'obtenir des informations sur des intermédiaires réactionnels ayant des durées de vie trop courtes pour être observés de façon expérimentale.³⁵ Ainsi, la modélisation moléculaire est désormais un partenaire privilégié de l'expérience et la DFT une méthode de choix pour l'étude de systèmes chimiques étendus, avec un coût modéré en temps et mémoire mais avec une bonne précision.³⁶ De nombreux exemples de travaux réalisés en modélisation sont aujourd'hui disponibles dans la littérature, parmi lesquels l'organocatalyse.³⁷

L'étude des mécanismes réactionnels est l'une des applications principales des méthodes théoriques à la chimie organique. La détermination des mécanismes proposés dans la littérature se fait souvent sur la seule base de données expérimentales ainsi que sur l'expertise des auteurs. La modélisation a l'avantage de permettre de calculer l'énergie du processus réactionnel complet, que ce soit les intermédiaires ou les états de transition. Ce domaine de la chimie présente également l'avantage de pouvoir envisager différents chemins réactionnels possibles et d'éliminer certains d'entre eux, notamment ceux trop coûteux en énergie. Il est donc possible de confirmer ou d'infirmer les mécanismes proposés grâce aux données expérimentales. L'élucidation des mécanismes réactionnels est importante pour comprendre le

fonctionnement d'une réaction ; par la compréhension des différentes étapes qui la composent, il devient envisageable de l'adapter et de l'optimiser.

Afin d'illustrer l'utilisation possible de la méthode DFT en chimie organique, nous allons présenter deux exemples de travaux de modélisation moléculaire. Ces études ont permis la rationalisation d'expériences, notamment la détermination de mécanismes réactionnels et la compréhension de la réactivité d'un système, ces deux aspects étant explorés pour les travaux de thèse décrits par la suite.

I.4.1. Étude d'un mécanisme réactionnel

En 2005, le groupe de Zipse a décrit l'étude du mécanisme de la réaction d'acétylation d'alcools catalysée par la DMAP (4-(diméthylamino)pyridine) **I-1**.³⁸ Ce catalyseur a beaucoup été utilisé dans les réactions de « transfert de groupement », en particulier dans le cas d'acylation d'alcools ou d'amines.³⁹ Il permet de protéger aisément ces fonctions ce qui est d'une grande utilité en chimie organique.

Le mécanisme généralement accepté pour cette réaction (*Schéma 1*), avant les travaux de modélisation, passait par l'addition de la DMAP **I-1** sur l'anhydride acétique **I-2** pour former l'intermédiaire cationique acylpyridinium **I-INT1**. Cet intermédiaire est un donneur d'acyle plus réactif que l'anhydride **I-2** ce qui implique sa réaction avec l'alcool **I-3** pour former l'ester souhaité **I-4**, cette étape étant considérée comme l'étape cinétiquement déterminante de la réaction. Une base, présente dans le milieu réactionnel, est employée pour régénérer le catalyseur, ici la triéthylamine **I-6**. Cependant, les chercheurs se posaient deux questions concernant ce mécanisme : l'intermédiaire **I-INT1** se forme-t-il ou la réaction passe-t-elle par un autre chemin pour former l'ester final? Quelle est la base qui déprotone l'alcool dans l'étape déterminante, sachant que plusieurs espèces basiques sont présentes dans le milieu réactionnel à cette étape?

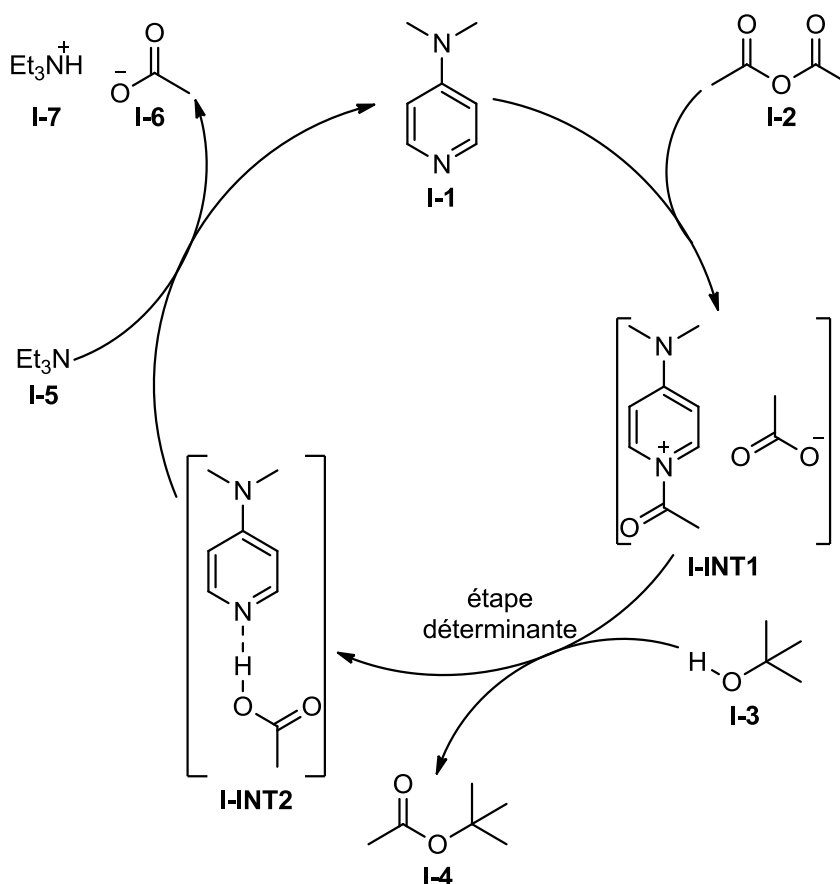


Schéma 1.

Afin de répondre à ces questions, les auteurs ont réalisé des calculs pour obtenir le profil énergétique du mécanisme réactionnel (*Figure 2*, extrait de la référence 39). Tous les calculs ont été réalisés en phase gazeuse au niveau de théorie B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) et ce sont les enthalpies, en kJ/mol, qui sont présentées.

D'après les résultats obtenus, les trois réactifs de départ, **I-1**, **I-2** et **I-3**, forment d'abord un complexe d'interaction très stable, **I-COMP1**. Cet intermédiaire peut ensuite mener à deux chemins réactionnels différents. Dans le premier cas, le complexe ionique **I-COMP3** est généré par réorientation du complexe **I-COMP2**, lui-même obtenu par l'attaque de l'anhydride **I-2** sur la DMAP **I-1**. Cette étape passe par l'état de transition **I-ET1**, et le départ du groupement acétate est facilité par une liaison hydrogène avec l'alcool. Par la suite, les chercheurs postulent la formation de **I-INT3** en passant par l'état de transition **I-ET4**. La barrière d'activation obtenue pour générer le complexe est en accord avec l'hypothèse que cette étape est l'étape déterminante du mécanisme puisque c'est l'état de transition le plus haut en énergie. La dernière étape consiste en la formation des produits **I-8** et **I-9** et de la régénération de la DMAP **I-1**.

Par ailleurs, le groupe de Zipse propose un second chemin réactionnel dans lequel le cation acylpyridinium n'est pas formé. Cependant, l'attaque de l'alcool sur l'anhydride se produit de façon concertée avec sa déprotonation par la DMAP, en passant par les états de transition cycliques à 4 et 6 atomes, **I-ET3** et **I-ET2**, respectivement. Cette voie est rapidement éliminée à cause des barrières énergétiques trop élevées. Un autre chemin réactionnel, similaire au second, a également été étudié, passant par des états de transition non-concertés, mais il est apparu encore moins favorable.

De plus, les auteurs ont également réalisé des manipulations pour étudier l'étape déterminante ainsi que la nature de la base déprotonant l'alcool afin de valider leurs calculs. Grâce à des expériences de cinétique, ils ont pu montrer que la réaction dépend, de façon linéaire, de la concentration en DMAP, ce qui exclut que cette dernière puisse intervenir comme base dans l'étape déterminante. Par ailleurs, aucune dépendance n'a été trouvée pour la triéthylamine, ce qui indique qu'elle n'intervient pas non plus à cette étape-là. Il reste alors le contre-ion acétate, produit par addition de la DMAP sur l'anhydride, pour agir comme base, ce qui est en accord avec l'état de transition **9**. Cette étude a donc permis d'illustrer la complémentarité entre les calculs et l'expérience.

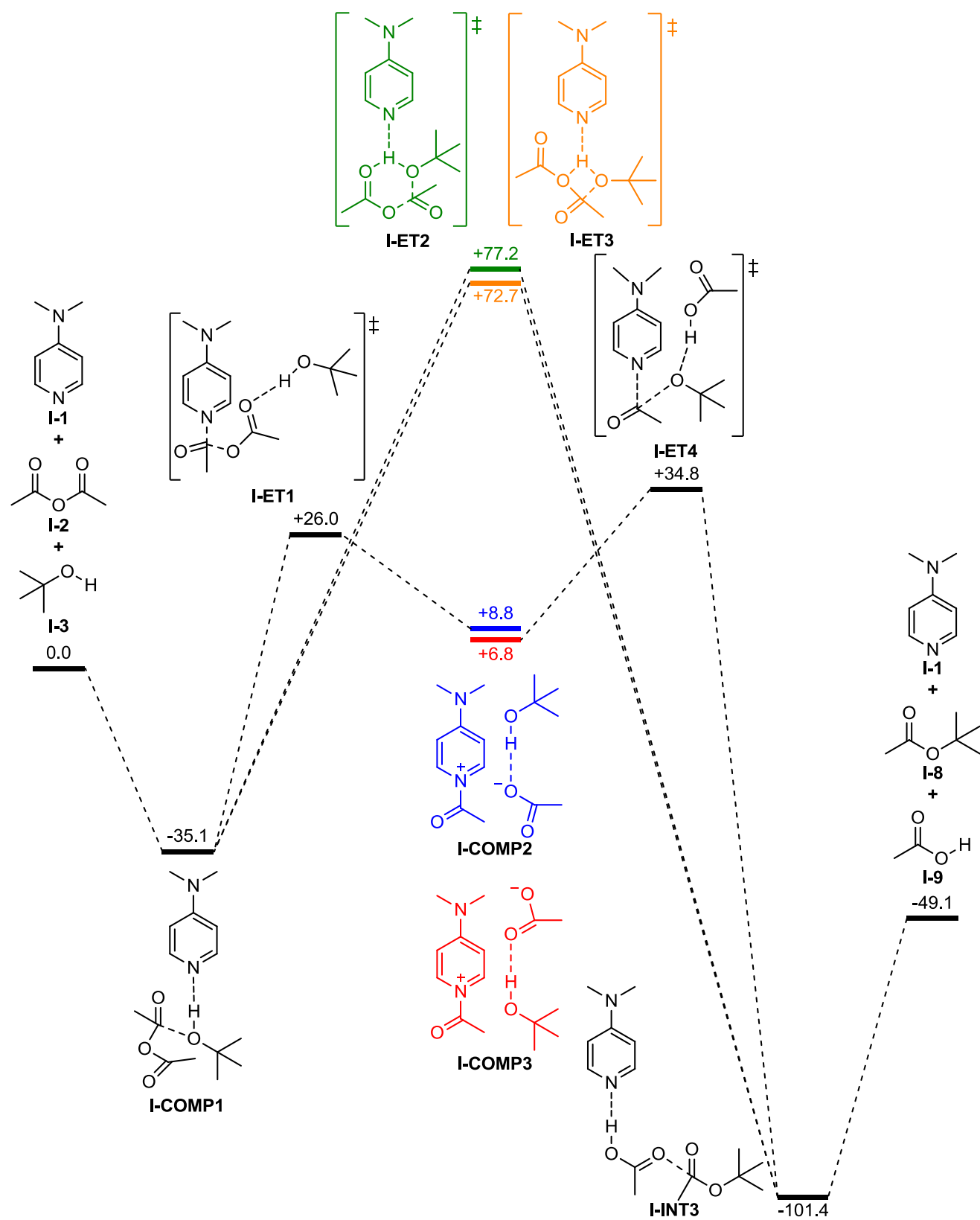


Figure 2. Diagramme d'enthalpies (kJ/mol), d'après la référence 39.

I.4.2. Comparaison de la réactivité entre des phosphines et des amines

Récemment, le groupe de Yu a étudié la différence de réactivité entre de cycloadditions [3+2] et [2+4] d'allénoates et d'énones catalysées par des phosphines ou des amines (*Schéma 2*).⁴⁰ À partir des mêmes réactifs, la catalyse par des phosphines ou des amines, bien que chimiquement similaire, mène à des produits différents. Les auteurs ont donc examiné l'origine de cette différence grâce à la chimie computationnelle en choisissant PMe_3 et le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) comme catalyseurs et en réalisant leurs calculs au niveau de théorie M06-2X/6-31+G(d). Les chercheurs se sont d'abord intéressés à la première étape, commune aux deux réactions envisagées, et qui consiste en l'addition du catalyseur sur l'allénoate **I-10** pour former un adduit zwitterionique. Les résultats des calculs montrent que l'addition des amines est plus endergonique que celle des phosphines ($\Delta G_{\text{amines}}=13.5$ kcal/mol contre $\Delta G_{\text{phosphine}}=1.8$ kcal/mol). De plus, ils constatent que si les transferts de charge sont similaires pour les deux catalyseurs, la distribution de charge dans les liaisons formées ($\text{P}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ et $\text{N}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$) est différente. Dans le cas des phosphines, environ deux-tiers de la charge positive est située sur le phosphore tandis que dans le cas des amines, la charge positive présente sur les groupements méthylène du DABCO est environ neuf fois supérieure à celle présente sur l'azote. De ce fait, une forte interaction électrostatique est possible entre le phosphore et le O^- du carbonyle tandis que l'interaction est plus faible entre l'oxygène et le CH_2 pour les amines. Ces résultats permettent d'expliquer en partie que ces deux catalyseurs mènent à des structures différentes.

Les auteurs se sont ensuite intéressés au reste des mécanismes en se concentrant dans un premier temps sur les mécanismes impliquant les phosphines. Ils ont donc comparé les différentes énergies des étapes de la fermeture C-C [3+2] et C-O [2+4] et ont trouvé que la cycloaddition [3+2] est cinétiquement favorisée, avec l'addition de la phosphine sur l'allénoate étant l'étape déterminante. La formation de l'ylure de phosphore **I-15** comme intermédiaire est irréversible et procède par la fermeture de cycle [3+2] de **I-13**. La réaction est finalisée par un transfert de proton menant à la libération du cyclopentène **I-17** et à la régénération du catalyseur. Les chercheurs ont ensuite réalisé les mêmes types de calculs pour les amines, ce qui a révélé que la cycloaddition [3+2] est cinétiquement défavorisée et qu'on formera préférentiellement le produit de la cycloaddition [2+4] **I-14**.

Par ailleurs, ils vont plus loin avec la comparaison de la stabilité entre les ylures de la cycloaddition [3+2] afin de rationaliser le fait que cette cycloaddition est catalysée par les phosphines et non les amines. Les calculs ont montré que la formation de l'ylure de phosphore est exergonique ($\Delta G=-8.9$ kcal/mol) tandis que celle de l'ylure d'ammonium est endergonique ($\Delta G=18.6$ kcal/mol). Malgré les similitudes

structurelles, les auteurs attribuent cette différence à la nature des liens P-C et N-C. Dans le cas du phosphore, il y a une grande délocalisation possible de la charge négative des électrons alors que dans le cas de l'azote il n'y a presque pas de recouvrement. Cela entraîne que le lien phosphore-carbone est plus fort et présente donc plus d'interactions covalentes. Au contraire, le lien azote-carbone est plus faible et on se trouve plus proche d'un système ionique et donc d'un ylure moins stable que l'ylure de phosphore. Le groupe de Yu conclut alors que l'absence expérimentale de la cycloaddition [3+2] réalisée par des catalyseurs aminés est très probablement due à l'incapacité des bases aminées à stabiliser le lien N-C nécessaire à la formation de l'ylure.

Cette étude a donc permis de montrer que les catalyseurs présentant une phosphine favorisent la cycloaddition [3+2] plutôt que la [2+4] et que cette préférence est attribuée à la formation exergonique d'un ylure de phosphore **I-15** stable. De plus, l'addition initiale de la phosphine sur l'allénoate est l'étape déterminante du processus de cycloaddition. Dans le cas des amines, ces catalyseurs ne permettent pas la formation d'ylure d'ammonium stable et ne peuvent donc pas mener au cyclopentènes ; par contre, ce sont de bons catalyseurs pour la génération des produits de cycloaddition [2+4].

La rationalisation de ces résultats expérimentaux peut être d'une grande utilité pour la conception de meilleurs catalyseurs possédant des phosphines ou des amines. Cette publication permet donc de souligner le rôle de la chimie computationnelle dans l'exploration des différences de réactivité de composés variés et notamment les catalyseurs, ce qui peut être d'une grande aide pour les chimistes expérimentateurs.

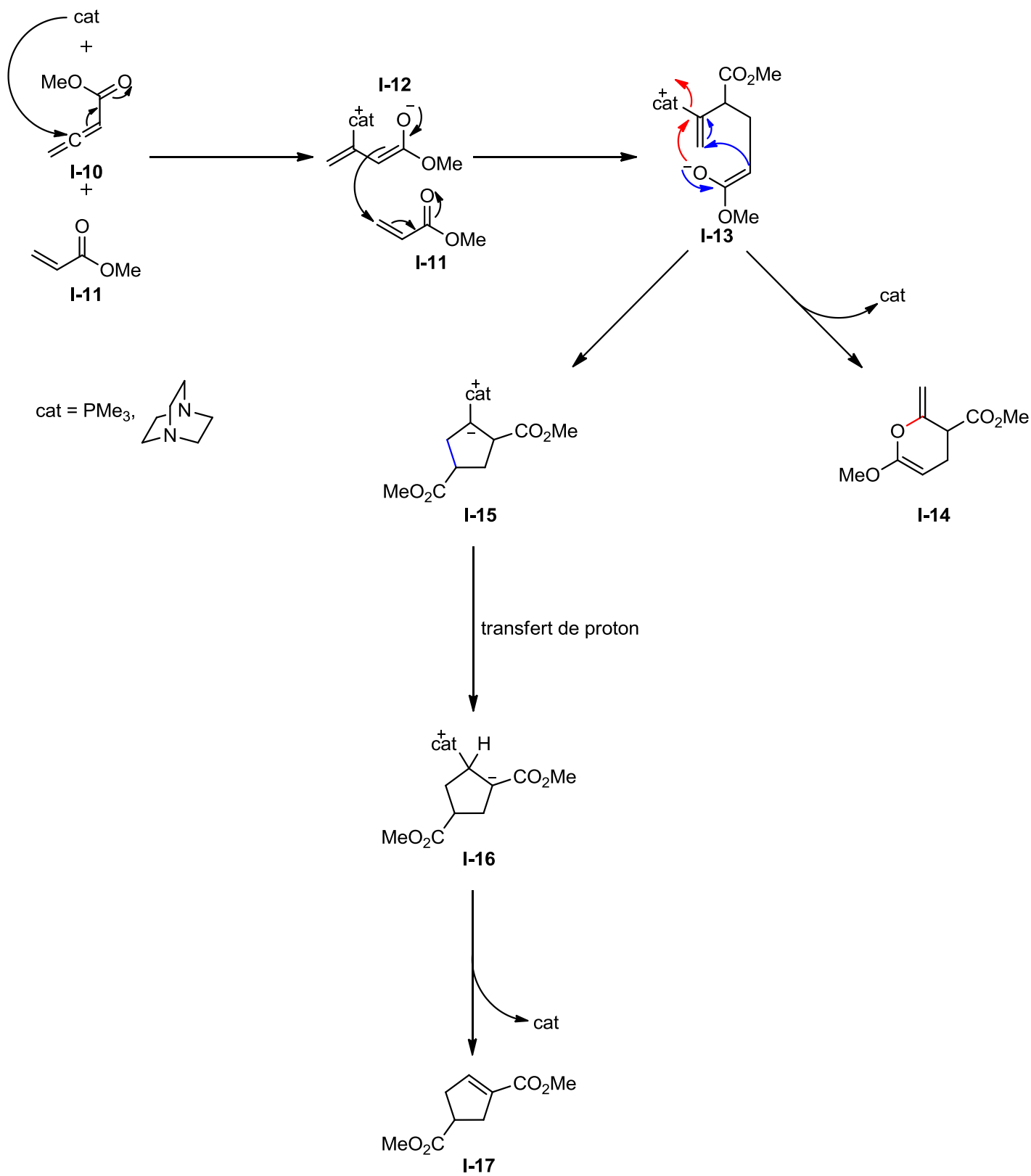


Schéma 2.

I.4.3. Présentation du projet

Comme mentionné précédemment, l'étude des mécanismes réactionnels ainsi que la rationalisation de la réactivité et des propriétés moléculaires est un des domaines les plus exploités de la chimie computationnelle qui présente également des applications prédictives. C'est ce côté prédictif que nous allons explorer dans le premier chapitre avec l'étude computationnelle de la comparaison entre deux réactions impliquant un réactif d'iode hypervalent. Tout part de Koser qui en 1982 propose la réaction d' α -tosyloxylation de carbonyles. Le regain d'intérêt suscité par cette réaction a amené de nombreuses études sur les organo- λ^3 -iodanes ainsi que sur les dérivés énoles. Grâce à ces recherches, il est apparu que les esters d'énoles sont de très bons substrats pour ce type de réaction et qu'il est possible d'accéder au produit d'hydrolyse oxydante de manière catalytique. Ce type de réaction permet donc d'envisager la formation d'une liaison carbone-carbone par cyclisation, en exploitant la haute électrophilie de l'intermédiaire α -iodonium **I-19** (Schéma 3). Cependant, si à des fins pratiques nous tentons d'utiliser directement le réactif de Koser (**HTIB**), cette réaction sera en compétition avec la réaction de type S_N2 intermoléculaire classique du groupement tosylate (**TsO⁻**). D'un point de vue computationnel, nous nous sommes donc intéressés, à partir de **I-19**, à la comparaison entre la réaction de type S_N2 intermoléculaire (**I-21**) et la cyclisation (**I-20**) et à l'évaluation des effets des différents nucléophiles sur la sélectivité entre ces deux réactions.

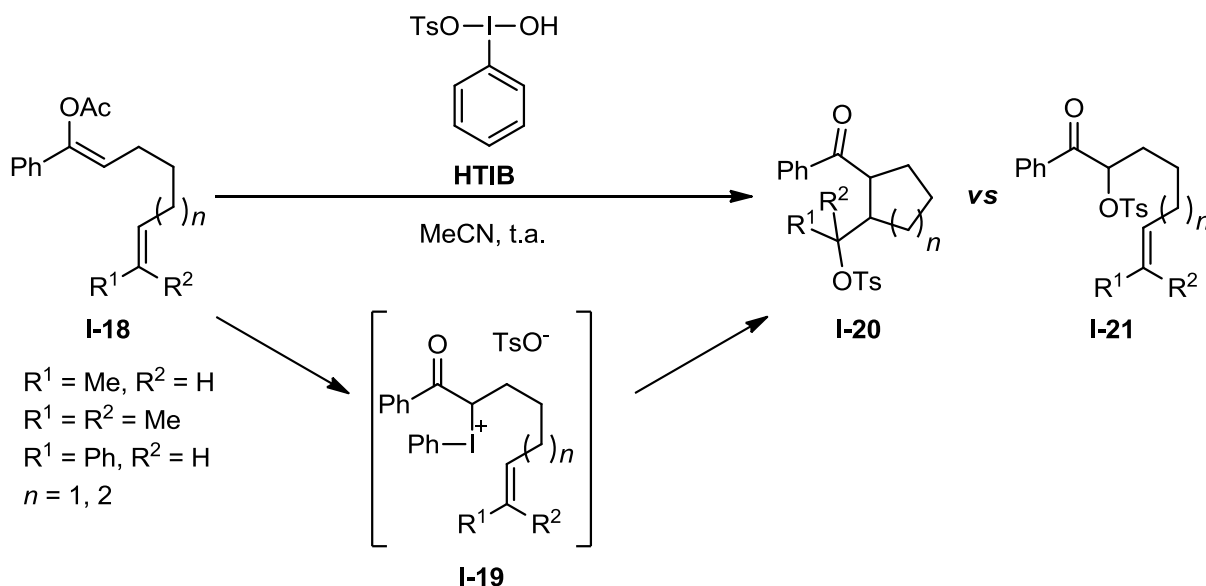


Schéma 3.

L'iode hypervalent étant un des thèmes de recherche principal de notre groupe, un deuxième projet en lien avec des résultats expérimentaux obtenus par un autre étudiant a vu le jour. Dans le deuxième chapitre, nous verrons l'application de la chimie computationnelle à l'étude du mécanisme d' α -chloration impliquant un réactif d'iode hypervalent. Ce projet a découlé du fait que les α -halo cétones sont des composés polyvalents et utiles en synthèse, pouvant être obtenues à partir de précurseurs non-cétoniques. De là, nous avons étudié la réaction d' α -halogénéation à partir du chlorure et du bromure de vinyle avec le réactif de Koser et menant aux α -halo cétones correspondantes. Lors de la caractérisation des α -chloro cétones, nous avons observé la formation d'une petite quantité du produit de migration interne du groupement aryle. Ces résultats nous ont donc poussé à étudier computationnellement des réactions similaires afin d'évaluer les différences de réactivités pouvant mener à différents composés (*Schéma 4*). Ce projet a permis de mettre en avant le rôle explicatif de la chimie computationnelle.

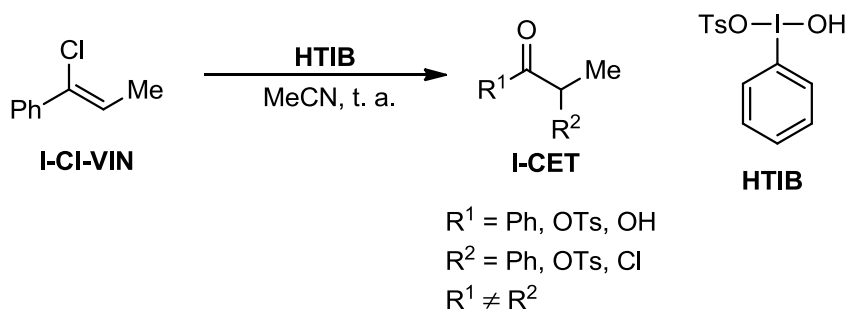


Schéma 4.

Enfin, le dernier projet présenté ici utilise également le grand potentiel de rationalisation de la chimie computationnelle. Il s'agit d'une collaboration avec le professeur Michel Gravel de l'université de Saskatchewan. Ses travaux portent, en partie, sur l'utilisation de bis(amino)cyclopropénylidènes (BACs) comme organocatalyseurs. En particulier, il a étudié la différence de réactivité et de sélectivité entre ces catalyseurs et des catalyseurs *N*-hétérocycliques (NHCs) plus classiques, notamment dans leur utilisation dans la réaction intermoléculaire de Stetter. Les résultats obtenus ont exhibé de grandes différences entre ces deux types de catalyseurs. Ce sont ces variations de réactivité et de sélectivité qui ont amené la collaboration computationnelle entre nos deux groupes, dans le but de rationaliser et expliquer les résultats expérimentaux. Deux mécanismes réactionnels ont donc été étudiés ; la réaction intermoléculaire de Stetter et la réaction de condensation de benzoïne, celle-ci pouvant être un sous-produit de la première réaction (*Schéma 5*).

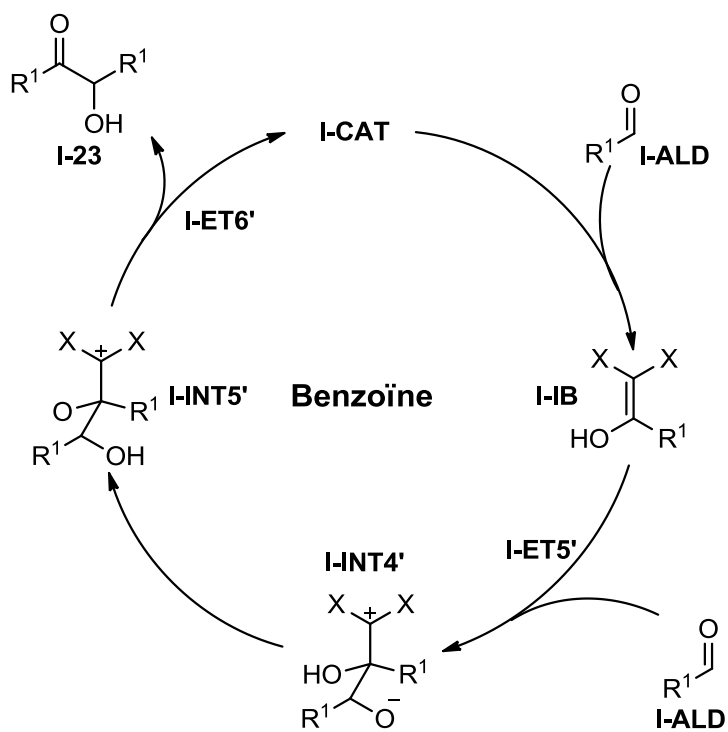
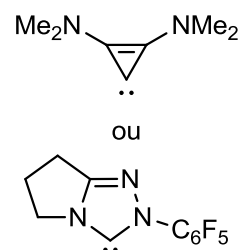
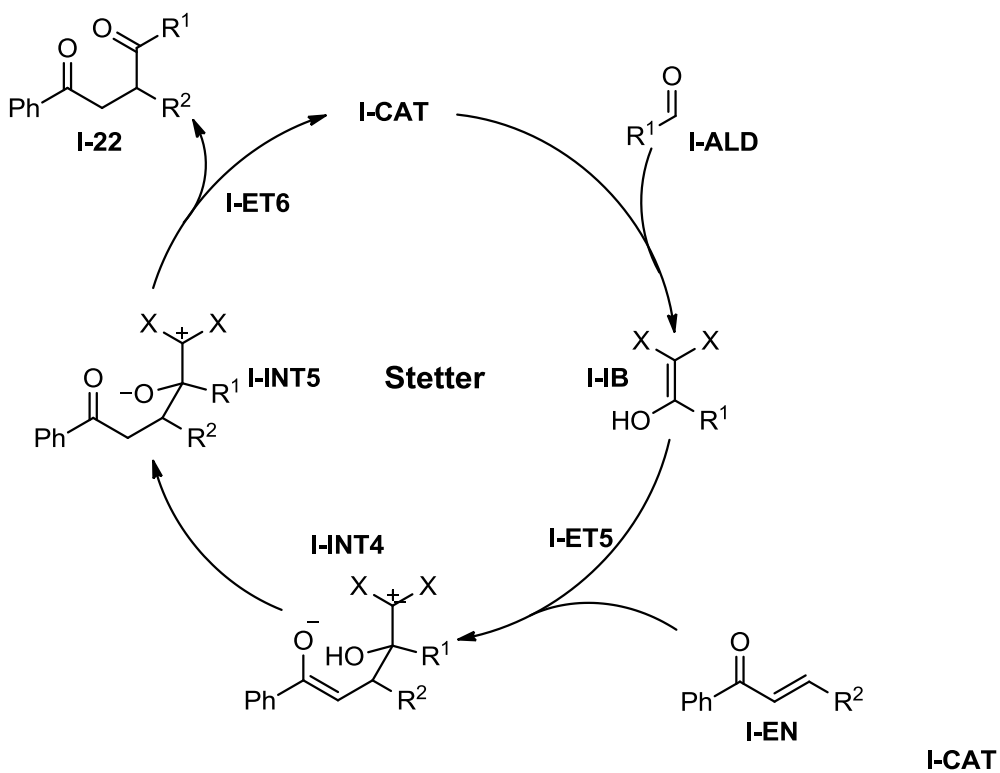


Schéma 5.

I.5. Choix de la méthode de calcul

I.5.1. Choix de la fonctionnelle

Au cours des dernières décennies, la DFT est devenue une des méthodes prépondérantes en chimie computationnelle. Elle est aujourd'hui utilisée pour traiter des systèmes chimiques pouvant dépasser la centaine d'atomes. Cependant, le choix de la fonctionnelle, des bases et du modèle de solvation à utiliser n'est pas aisé car de nombreuses fonctionnelles sont disponibles et chacune a ses forces et ses faiblesses, il est donc possible de rapidement se perdre parmi la multitude de méthodes disponibles. Du fait d'excellents résultats, la fonctionnelle B3LYP⁴¹ a rapidement vu sa popularité augmenter et beaucoup de travaux en organocatalyse ont été effectués en l'utilisant. Cependant, cette fonctionnelle a exhibé des problèmes de performance pour de nombreuses réactions organique, notamment l'absence de la description des interactions de dispersion et également une mauvaise description des interactions non-covalentes et à longue distance. Ces différentes interactions peuvent pourtant être des facteurs importants dans la détermination des stéréosélectivités. De nombreuses études ont été réalisées pour souligner ces problèmes et également mettre en évidence l'amélioration de certains aspects par des fonctionnelles postérieures à B3LYP.⁴²

Dans le cadre des travaux présentés ici, nous avons choisi d'utiliser la fonctionnelle M06-2X développée par le groupe de Truhlar.¹¹ Cette dernière est recommandée dans les cas où les calculs de thermochimie et de cinétique ainsi que les interactions non-covalentes sont importants.⁴³ Différentes études ont été réalisées afin d'évaluer les performances des différentes fonctionnelles du Minnesota.¹⁰ Deux exemples sont présentés ici (*Figure 3*).

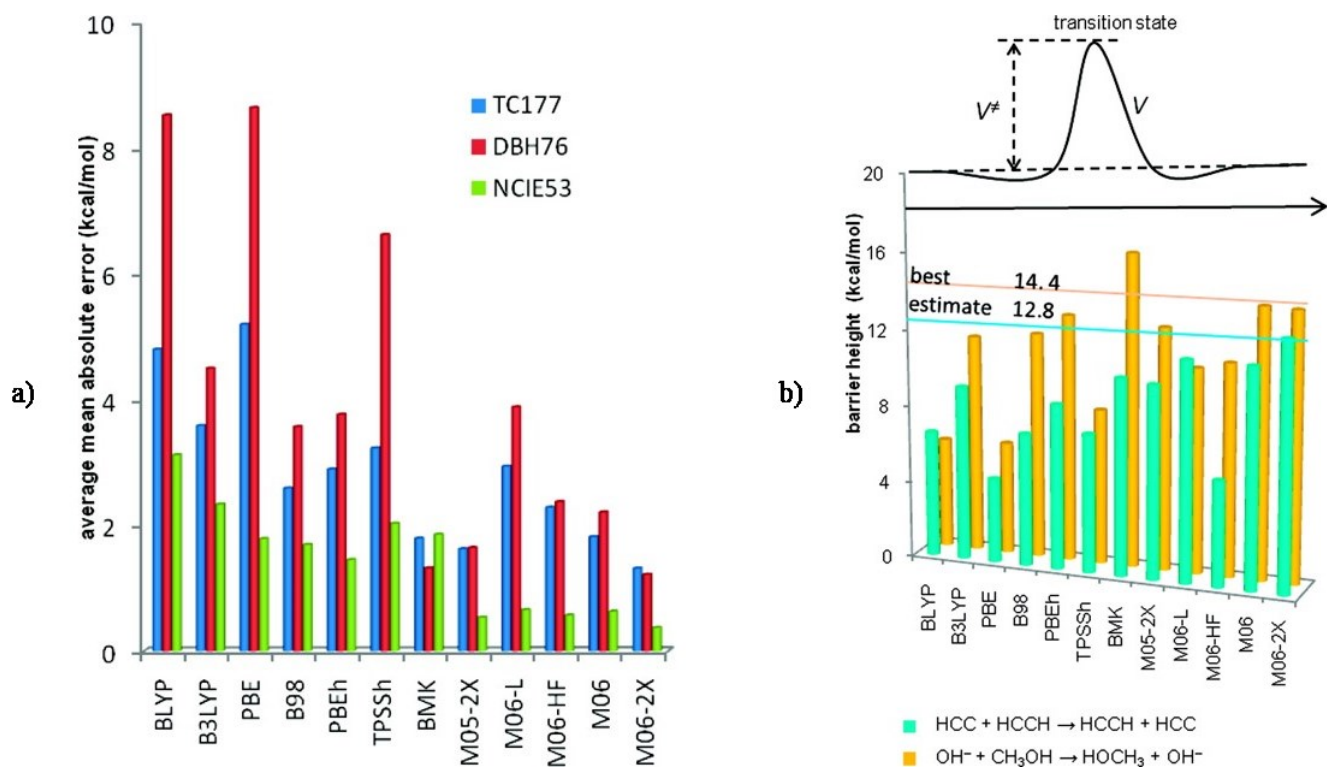


Figure 3. Exemple d'études réalisées pour différentes fonctionnelles. Figure extraite de la référence 10.

Dans le cas du schéma a), les résultats portent sur plusieurs bases de données obtenues à partir de la littérature. Ce diagramme permet d'évaluer la thermochimie (TC177),^{11,44} les barrières d'activation (DBH76)^{44a,45} et les interactions non-covalentes (NCIE53).^{13b,44e,46} La comparaison est effectuée entre différentes générations de fonctionnelles et on remarque que les performances de M06-2X sont très satisfaisantes puisque c'est la fonctionnelle qui présente les erreurs absolues moyennes les plus basses (inférieures à 2.0 kcal/mol), pour les trois ensembles de données évalués. Le deuxième schéma (Figure 3, b) présente les prédictions de barrières d'activation pour deux réactions organiques, un transfert d'hydrogène (en vert) et une réaction S_N2 (en jaune). Les états de transition sont des structures généralement plus difficiles à modéliser car ils présentent généralement des liens partiellement étirés. On remarque sur le diagramme que dans les deux cas la fonctionnelle M06-2X donne de très bons résultats et apparaît donc comme un bon choix pour ce type de calculs. Étant donné que le projet de thèse visait à obtenir les grandeurs thermodynamiques ainsi qu'à rationaliser des mécanismes de réactions, impliquant notamment des états de transition, il nous a semblé logique de choisir cette fonctionnelle. Par ailleurs, comme mentionné précédemment, il est également important de choisir un ensemble de base approprié aux molécules étudiées.

I.5.2. Choix des bases

Comme expliqué dans la partie 1.3 de cette introduction, les bases servent à décrire l'ensemble des orbitales atomiques d'un système. Les travaux présentés ici impliquant essentiellement des atomes du groupe principal, nous avons choisi d'utiliser 6-31G comme base de Pople. Cependant, comme nous avons été amenés à décrire des mécanismes de réaction impliquant la création et le bris de lien, il était important de pouvoir décrire la déformation des nuages électroniques impliqués dans ces processus. Pour cela, nous avons ajouté une fonction de polarisation à notre base. De plus, l'étude des mécanismes de réaction implique souvent la génération d'états de transition présentant des interactions à longue distance ainsi que des intermédiaires chargés nécessitant alors l'ajout de fonctions diffuses. Nos bases finales étaient donc 6-31+G(d,p).

Par ailleurs, l'iode étant situé au-delà de la troisième ligne du tableau périodique, il est numériquement plus difficile de considérer tous les électrons explicitement et de décrire toutes les orbitales par des fonctions de base. Afin de pallier ce problème, il est fréquent d'employer des potentiels effectifs pour décrire les électrons de cœur (**ECP** : effective core potentials en anglais). Étant donné la grande localisation des électrons internes autour du noyau, il est raisonnable de considérer qu'ils ne sont pas affectés par l'environnement moléculaire de l'atome. Au contraire, les électrons de valence sont délocalisés puisqu'ils participent à la formation des liaisons et doivent donc être traités explicitement. La méthode des **ECPs** consiste donc à utiliser un potentiel unique agissant sur les électrons de valence à la place du potentiel d'interaction coulombien du noyau et de l'effet des électrons de cœur. Cette démarche repose sur l'hypothèse que la séparation énergétique et spatiale entre les électrons des couches externes et internes est suffisamment grande pour que les fonctions d'onde soient considérées comme indépendantes :

$$\Psi_{el} = \Psi_{cœur} \cdot \Psi_{valence} \quad [I.28]$$

La génération du potentiel effectif décrivant l'interaction cœur-valence peut se faire de manière empirique ou par des calculs *ab initio*. Dans la méthode numérique que nous avons choisie dans le cadre de ce travail, LANL2DZ(d,p),⁴⁷ les orbitales de valence sont transformées en pseudo-orbitales lisses, de forme polynomiale et sans nœud dans la région de cœur mais reproduisant la forme des orbitales réelles dans la région de valence (*Figure 4*). Le potentiel effectif est alors appelé pseudo-potentiel et est obtenu en suivant la condition de minimisation de l'énergie des pseudo-orbitales. Pour les atomes du groupe principal, les électrons de valence sont choisis comme étant ceux situés sur les orbitales *s* et *p* les plus à l'extérieur, à savoir *5s* et *5p* dans le cas de l'iode. De plus, la base choisie, spécifiée explicitement dans

les calculs, est dite double zêta et présente une fonction de polarisation. Cette particularité dans l'ensemble de base est importante car l'iode est un atome assez gros sur lequel les charges sont plus diffuses, comparativement aux autres, et il est important de rendre compte au mieux de ces propriétés.

À l'exception de l'atome d'iode, notre niveau de théorie final est donc M062X/6-31+G(d,p), pour les optimisations de géométries comme pour les calculs de fréquence. Nous avons également choisi le modèle de solvation SMD, avec pour solvant l'acétonitrile ou le dichlorométhane, selon le projet considéré. Tous les calculs présentés ici ont été réalisés grâce au logiciel Gaussian 09.⁴⁸

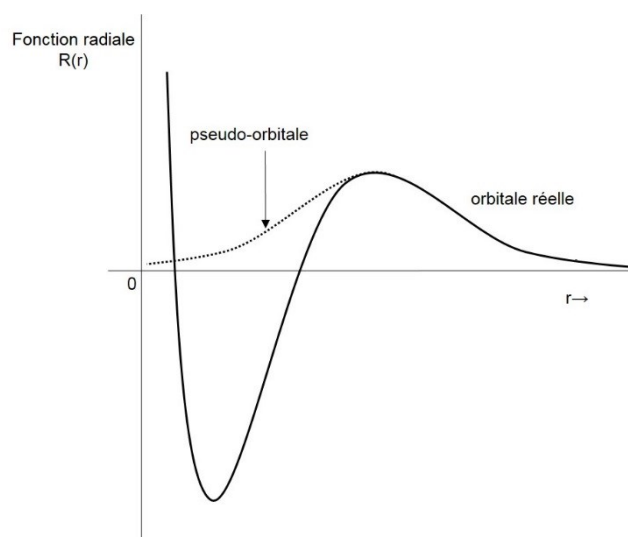


Figure 4. Illustration de la forme des pseudo-orbitales.

CHAPITRE 1 : APPROCHE COMPUTATIONNELLE DE LA COMPARAISON ENTRE S_N2 INTERMOLÉCULAIRE ET CYCLISATION IMPLIQUANT UN RÉACTIF D'IODE HYPERVALENT

1.1. Introduction

Depuis longtemps, les chimistes se sont intéressés à la description des électrons au sein des atomes et des molécules. C'est au début du 20^{ème} siècle que Lewis propose sa théorie de l'atome cubique⁴⁹ qui sera complétée quelques années plus tard par Langmuir sous le nom de modèle d'atome à octet cubique.⁵⁰ Cette conception des atomes, qui implique que ceux-ci possèdent huit électrons de valence, a permis de décrire, d'expliquer et de prédire la majorité des structures électroniques et des géométries d'une grande variété de composés organiques. Cependant, certaines exceptions déjà connues à cette règle mais ne pouvant être rationalisées avaient été laissées de côté ; on peut notamment citer le phénomène d'hypervalence qui désigne un atome ne respectant pas la règle de l'octet et présentant donc plus de huit électrons dans sa couche de valence.

1.1.1. L'hypervalence

Il faudra attendre 1969 pour que le phénomène de l'hypervalence ne soit plus perçu comme une simple exception à la théorie de Lewis-Langmuir. En effet, cette année-là, et afin d'apporter un nouvel éclairage à l'hypervalence, le chimiste Musher publie un modèle basé sur la théorie des orbitales moléculaires.⁵¹ Il s'interroge sur la possibilité d'un nombre d'électrons de valence supérieur à huit, selon la formule de Lewis, ainsi que sur la capacité de ligands identiques à former des liaisons de longueurs différentes avec le même atome. Il propose alors l'existence d'un nouveau type de liaison chimique, la liaison hypervalente, qui serait cohérente avec le modèle alors admis et dans lequel le décompte des électrons s'applique uniquement au lien covalent. Il ajoute à cela que pour former des liens hypervalents, l'affinité électronique entre l'atome hypervalent et les ligands est certainement particulièrement forte.

À partir de cette période, la définition de l'hypervalence s'affine et concerne les composés et les ions comportant des atomes des groupes V à VIII dont la valence est supérieure à celle permise par le modèle de Lewis-Langmuir. Les éléments hypervalents ne respectent donc pas la règle de l'octet lors du décompte électronique effectué à partir de la formule de Lewis.

Dans la théorie des orbitales moléculaires, il est admis que celles-ci sont formées par la combinaison linéaire des orbitales atomiques impliquées dans les différentes liaisons au sein de la molécule. Afin de décrire la liaison hypervalente, Musher utilise un concept établi par Pimentel⁵² et Rundle⁵³ et considère

ce lien comme composé de trois centres et quatre électrons (3c-4e). Plus précisément, la liaison hypervalente est décrite par trois nouvelles orbitales moléculaires issues de la combinaison linéaire des orbitales des trois atomes impliqués, comme dans l'exemple de la *Figure 5*. On constate, grâce à cette représentation, que l'orbitale moléculaire Ψ_1 , la plus basse en énergie, a trois lobes en phase et ne comporte aucun point nodal, elle correspond donc à l'orbitale liante. La répartition des électrons dans cette orbitale est homogène sur les trois atomes. La seconde orbitale Ψ_2 présente un point nodal sur l'iode ce qui implique que la densité électronique est répartie sur les ligands, ce qui lui confère un caractère polaire important. Cette orbitale représente l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (**HOMO**) et est une orbitale non-liante. Enfin, la dernière orbitale Ψ_3 est vide et anti-liante, elle correspond à l'orbitale moléculaire vide la plus basse en énergie (**LUMO**).

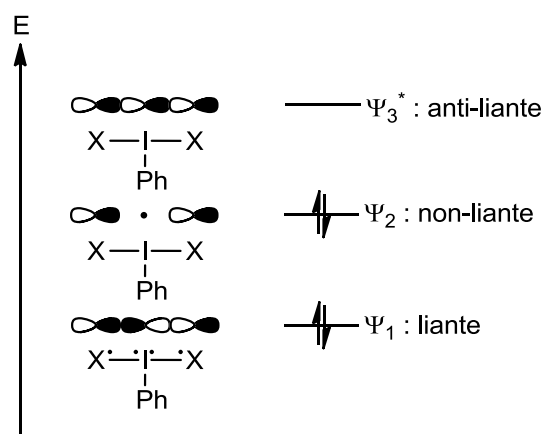


Figure 5. Représentation des orbitales moléculaires pour la liaison hypervalente, 3 centres - 4 électrons.

De par cette représentation, il est plus facile de comprendre la nature de la liaison hypervalente. L'orbitale liante confère un caractère covalent à la liaison tandis que la **HOMO** apporte un caractère ionique. Cela expliquerait que les ligands les plus électronégatifs, en venant stabiliser les électrons de la Ψ_2 , sont ceux majoritairement impliqués dans ce type de lien. On peut donc en déduire que la force des liaisons hypervalentes se situe entre celle des liaisons covalentes et des liaisons ioniques ; tout comme les longueurs de liens, plus longs que des liens covalents mais plus courts que des liens ioniques.⁵⁴

C'est ce modèle qui est désormais utilisé pour expliquer l'hypervalence et il a donc été nécessaire de développer une nomenclature afin d'identifier les composés hypervalents. Parmi celles proposées, on retiendra ici la norme IUPAC,⁵⁵ à savoir la notation lambda (λ). Cette notation permet de rendre compte de la nature de l'espèce hypervalente, de son degré d'oxydation ainsi que du nombre de ligands. On utilise le nom de l'atome hypervalent auquel on vient ajouter le suffixe -ane, comme pour les hydrocarbures, et le préfixe λ^n , où n représente le nombre de ligands. Par exemple, le composé **1-XeF₂** (*Figure 6*) est appelé

un λ^2 -xénonane, **1-IPhF₂** est nommé λ^3 -iodane, le composé **1-SF₄** λ^4 -sulfurane, la molécule **1-PF₅** λ^5 -phosphorane, **1-PF₆⁻** est le λ^6 -phosphorane et enfin le composé **1-IF₇** est désigné comme le λ^7 -iodane.

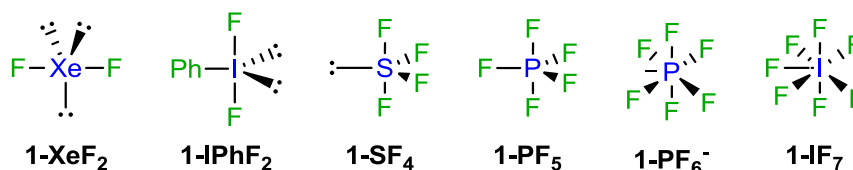


Figure 6. Exemples de molécules hypervalentes avec l'atome hypervalent en bleu et les ligands en vert.

Parmi les nombreuses molécules hypervalentes utilisées par la communauté scientifique, un grand nombre d'entre elles présentent l'iode comme élément hypervalent.

1.1.2. Propriétés de l'iode hypervalent⁵⁶

On distingue deux structures les plus communes pour les composés d'iode hypervalent ; ceux qui comportent trois ligands dont un groupement aryle (**ArIL₂**) et ceux qui en comportent cinq dont un groupement aryle (**ArIL₄**). Les **ArIL₂** présentent une géométrie bipyramide pseudotrigonale avec le ligand aryle et les paires d'électrons libres en positions équatoriales et les deux ligands hétéroatomiques en positions apicales (*Figure 7*). Le lien hypervalent L–I–L très polarisé et la charge partielle positive sur l'iode font des aryl- λ^3 -iodanes de bons agents électrophiles ; il est également possible de trouver des diaryl- λ^3 -iodanes. Les aryl- λ^5 -iodanes exhibent quant à eux une structure de pyramide à base carrée avec le groupement aryle en position apicale et les quatre ligands hétéroatomiques en positions basales (*Figure 7*).⁵⁷

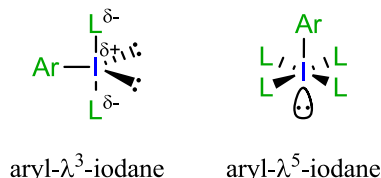


Figure 7. Structures les plus communes des composés d'iode hypervalent.

On s'intéressera ici aux organo- λ^3 -iodanes. Ils sont grandement utilisés en synthèse organique et le nombre de ligands carbonés et de ligands hétéroatomiques sur l'iode détermine la réactivité de ces composés. On distingue deux classes, les **RIL₂**, utiles pour l'oxydation de groupements fonctionnels variés, et les **R₂IL**, essentiellement utilisés dans les transferts de ligands carbonés sur une grande variété de nucléophiles. Les organo- λ^3 -iodanes présentent deux modes de réaction fondamentaux, les échanges

de ligand, se produisant sur l'iode (III), sans changement de son état d'oxydation et les étapes d'élimination réductrice avec l'obtention d'un iodure.

Pour l'échange de ligand, deux mécanismes ont été proposés, l'un associatif et l'autre dissociatif (*Schéma 6*). Le chemin favorisé dépend de la nature des nucléophiles, des ligands présents sur le réactif d'iode hypervalent et de la nature du solvant. Dans le cas d'un nucléophile et de ligands forts, on passera par le mécanisme associatif. Au contraire, si le nucléophile est faible, que les ligands sont plus ou moins forts et que la réaction s'effectue dans un solvant polaire, alors le mécanisme dissociatif sera favorisé.

Associatif :



Dissociatif :

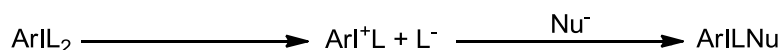


Schéma 6.

Dans le contexte du mécanisme associatif, la présence de la charge partielle positive sur l'iode rend les organo- λ^3 -iodanes électrophiles et ils peuvent donc se faire attaquer par une grande variété de nucléophiles, qui réagiront avec l'orbitale moléculaire la moins encombrée, à savoir la σ^* du lien C – I (ArI) (*Schéma 7*). Ce genre de réaction génère un intermédiaire iodate tétracoordonné *trans* qui subit ensuite une isomérisation pour donner un intermédiaire *cis* qui subit l'élimination d'un ligand et mène à la neutralisation de l'anion. Cette séquence d'addition-élimination est basse en énergie, elle est donc souvent rapide et réversible. Un deuxième échange de ligand peut se produire, selon les mêmes étapes, dépendamment des conditions de réaction, et mener à ArINu_2 ou $\text{ArINuNu}'$, si le second nucléophile est différent du premier.

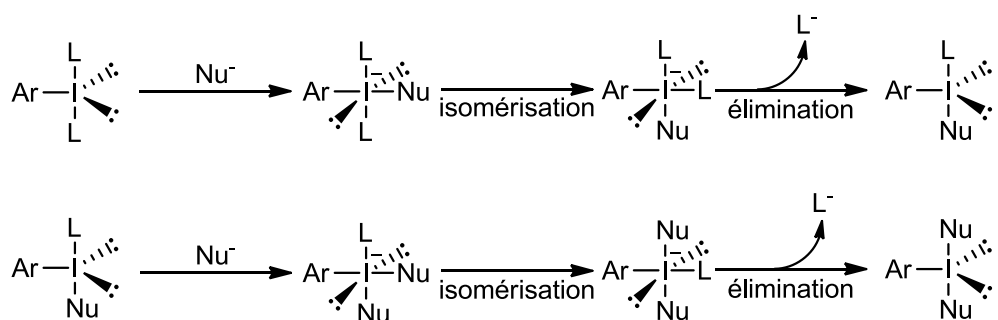


Schéma 7.

La transformation réductrice en iodure monovalent, processus unimoléculaire, est très facile et énergétiquement favorable. Les aryl- λ^3 -iodanyles sont les groupements partants les plus efficaces à avoir été évalués quantitativement et sont nommés hyper-nucléofuges, ils sont 10^6 fois plus réactifs que le super groupe partant triflate (TfO^-).⁵⁸

Le processus de départ de l'hyper-nucléofuge doit impliquer une réduction énergétiquement favorable de l'atome hypervalent vers une valence normale et une structure en octet, ce qui est à l'origine de la haute capacité de départ. De plus, ce processus est associé à une augmentation de l'entropie car la molécule hypervalente se décompose en deux composés (*Schéma 8*). Le groupement λ^3 -iodanyle élimine avec une réduction en iodure monovalent, concomitante à la formation d'un carbocation.

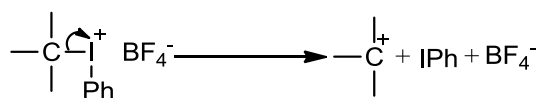


Schéma 8.

Depuis plusieurs années, les chimistes de synthèse s'intéressent à des alternatives plus douces pour l'environnement, notamment dans le domaine des réactions d'oxydation. Dans ce sens, les composés d'iode hypervalent sont devenus de bons candidats car ce sont des oxydants doux et des électrophiles polyvalents⁵⁹ ; ils sont donc une bonne alternative aux métaux de transition, souvent utilisés dans des transformations similaires.⁶⁰ Au sein de notre groupe de recherche, nous nous sommes intéressés à la réaction d' α -tosyloxylation de composés carbonyles promue par des réactifs d'iode hypervalent, afin d'en augmenter l'étendue, et ce en étudiant les dérivés énols.⁶¹

1.2. Présentation du projet

En 1982, Koser propose une réaction d' α -tosyloxylation (*Schéma 9*) de carbonyles, réalisée par l'[hydroxy(tosyloxy)iodo]benzène (**HTIB** ou réactif de Koser).⁶² Cela aura pour effet un regain d'intérêt pour les organo- λ^3 -iodanes, au sein de la communauté des chimistes de synthèse.

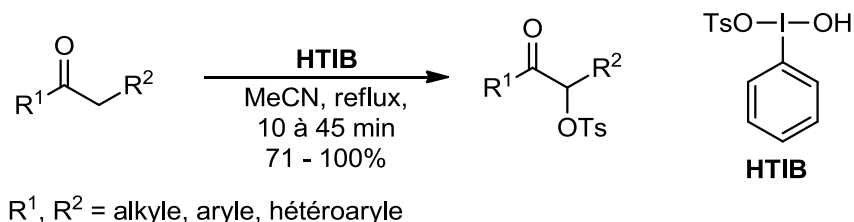


Schéma 9.

Afin de poursuivre dans cette direction plus écologique, de nombreux chimistes se sont appliqués à développer de nouvelles approches, notamment pour les réactions d'oxydation. Les réactifs d'iode hypervalent ont notamment été considérés pour le développement de méthodes stéréosélectives⁶³ et plus particulièrement la synthèse de dérivés cétoniques fonctionnalisés par l'intermédiaire de réactifs d'iode(III),⁶⁴ les cétones α -fonctionnalisées étant omniprésentes dans les composés naturels et de synthèse. L'utilisation de conditions énantiosélectives permet d'obtenir de bons précurseurs chiraux et polyvalents pour des synthèses stéréosélectives.

C'est dans cette optique que notre groupe s'est intéressé aux synthèses de dérivés d' α -tosyloxy cétones chiraux et non-racémiques. Cependant, le mécanisme probable de l' α -tosyloxylation directe des cétones, méthode principale utilisée,⁶⁵ rend l'obtention de hautes énantiosélectivités difficile.⁶⁶ Afin d'adresser ce problème, notre groupe de recherche a réalisé des études sur les esters d'énols, ce qui a permis de constater que ces composés sont de très bons substrats au niveau stœchiométrique (*Schéma 10a*).⁶⁷ Par ailleurs, il a été démontré qu'il est possible d'accéder de manière catalytique, avec ces substrats, au produit d'hydrolyse oxydante, et ce dans de bons rendements (*Schéma 10b*).⁶⁷ Le mécanisme actuellement proposé pour le processus catalytique passe par l'oxydation *in situ* d'un précatalyseur d'iode(I) en présence d'un co-oxydant, le *m*-CPBA (*Schéma 10c*).⁶⁸

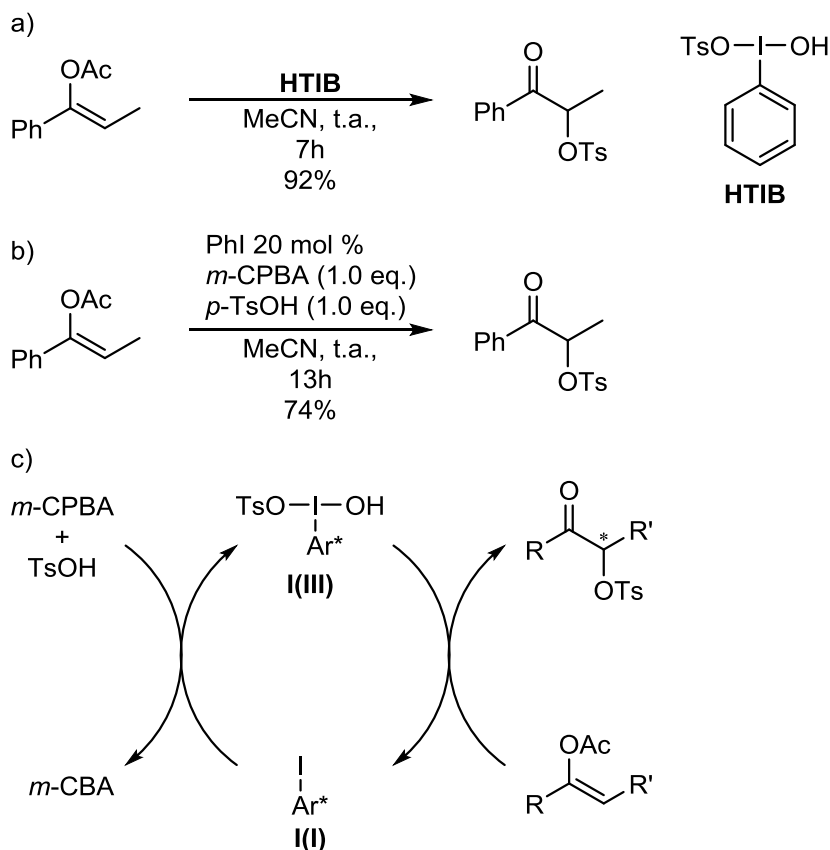


Schéma 10.

Ce type de réactions permettait d'envisager le développement de méthodes intéressantes pour la formation de liens carbone-carbone. Nous nous sommes donc intéressés à l'obtention d'une liaison C-C par cyclisation grâce à l'exploitation de la haute électrophilie de l'intermédiaire α -iodonium, proposé pour le chemin impliquant les esters d'énol (*Schéma 11*). Ce type de réaction serait en compétition avec la réaction de $\text{S}_{\text{N}}2$ intermoléculaire classique du groupement tosylate (TsO^-). Le projet computationnel visait donc à étudier les différents intermédiaires et états de transition de ces deux chemins réactionnels, à partir de l'intermédiaire iodonium, afin de comparer les deux réactions et d'évaluer les effets de la nature des nucléophiles sur la sélectivité entre cyclisation et réaction de substitution nucléophile. Ce projet a permis d'exploiter le côté prédictif de la chimie computationnelle étant donné qu'il a été effectué en amont des futurs tests en laboratoire.

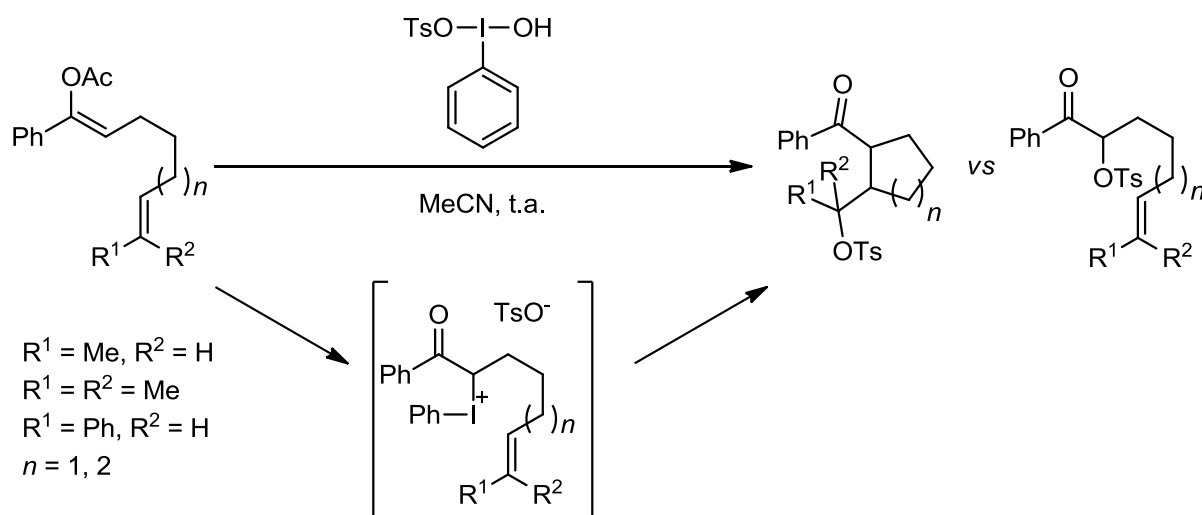


Schéma 11.

1.3. Détails méthodologiques

Afin de mener à bien les deux projets computationnels portant sur l'iode hypervalent, nous avons employé la même méthodologie pour obtenir les différentes structures des réactifs, intermédiaires, produits finaux et états de transition. À l'aide du logiciel Spartan,⁶⁹ nous avons dessiné les différents composés présents dans les différents chemins réactionnels étudiés. Ce logiciel nous a permis d'effectuer des recherches conformationnelles sur les différentes structures. Parmi ces conformères, les plus bas en énergie ont subi une première optimisation géométrique au niveau de théorie M06-2X/6-31G(d). Cette étape a permis d'éliminer certains conformères et a été suivie par une nouvelle étape d'optimisation géométrique au niveau de théorie souhaité (M06-2X/6-31+G(d,p)). Par la suite, des calculs de fréquences vibratoires ont permis de sélectionner les structures les plus basses en énergie.

Dans le cas des états de transition, une première étape d'optimisation contrainte a été effectuée grâce à l'algorithme de Berny⁷⁰ disponible dans Gaussian.⁴⁸ Une fois cette opération réalisée, la longueur de la liaison en formation ou en bris est scannée puis une optimisation non-contrainte afin de trouver la structure correspondant au maximum de la surface d'énergie potentielle et donc à l'état de transition. Nous nous sommes également assurés d'explorer les différentes conformations possibles pour tous les états de transition. Enfin, comme pour les minima locaux, nous avons réalisé des calculs de fréquences vibratoires sur ces structures afin de vérifier qu'il s'agissait bien de points de selles.

Grâce à ces différentes étapes de calcul, nous avons pu, par la suite, tracer les diagrammes d'énergie libre. Par ailleurs, dans le cas de la dissociation d'un composé, un calcul SMD est effectué pour chaque fragment dont la contribution est incluse au moment du calcul de l'énergie de chaque étape.

1.4. Présentation des différents chemins réactionnels

Dans ce projet, nous nous sommes donc intéressés à la sélectivité entre les réactions de cyclisation et de substitution nucléophile intermoléculaire. Afin d'étudier l'impact des groupements R^1 et R^2 sur la préférence de réaction, notamment au niveau de l'encombrement stérique et de la stabilité des carbocations, nous avons choisi trois combinaisons de groupements (**CGx**), $R^1 = \text{Me}$ et $R^2 = \text{H}$ (**CG1**), $R^1 = R^2 = \text{Me}$ (**CG2**) et enfin $R^1 = \text{Ph}$ et $R^2 = \text{H}$ (**CG3**).

Si on s'intéresse tout d'abord aux deux mécanismes impliqués, on constate qu'à partir de l'intermédiaire iodonium commun (**1-INT-IOD**), la S_N2 (en rouge sur le *schéma 12*) passe par un état de transition (**1-ET_{SN2}**) qui consiste en l'attaque du groupement tosylate et à l'expulsion de l'iodobenzène sur le carbone en α du groupement carbonyle et mène au produit de substitution (**1-PF_{SN2}**). Dans le cas de la cyclisation (en bleu sur le *schéma 12*), l'état de transition (**1-ET_{CYC}**) correspond à la formation du lien carbone-carbone et à l'expulsion de l'iodobenzène dues à l'attaque du carbone nucléophile de la double liaison sur le carbone en α du groupement carbonyle. Cela mène à la formation d'un intermédiaire carbocationique cyclique (**1-INT_{CYC}**). Celui-ci peut alors réagir rapidement avec le tosylate (TsO^-) pour donner le produit de cyclisation **PF_{CYC}**. L'optimisation des géométries ainsi que les calculs des propriétés thermodynamiques nous ont permis de tracer les diagrammes d'énergie libre.

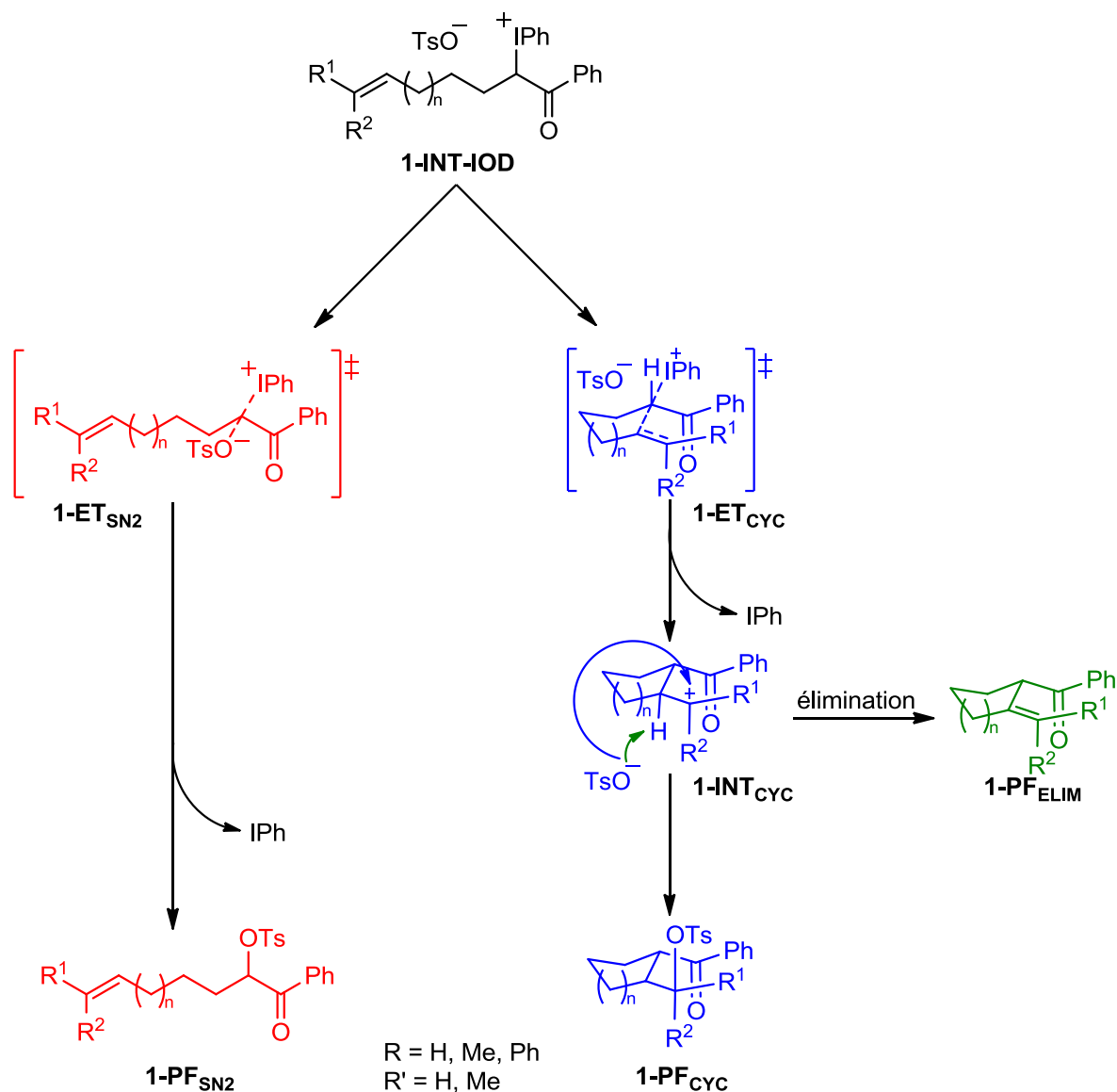


Schéma 12.

1.5. Analyse des diagrammes d'énergie libre

Grâce aux diagrammes d'énergie libre (*Figure 8* et *Tableau 1*), il est possible de distinguer deux aspects importants ; l'influence des combinaisons des groupements sur les barrières d'activation et la stabilité des carbocations et l'effet de la longueur de la chaîne carbonée. Nous avons étudié seulement un état de transition pour la cyclisation, la formation du lien carbone-carbone, car cette étape est supposée irréversible et déterminante pour la réaction. De plus, nous n'avons pas non plus considéré l'étape d'élimination qui mènerait à **1-PF_{ELIM}** et pouvant se produire au moment de l'attaque du contre-ion sur l'intermédiaire cationique cyclique **1-INT_{Cyc}** (en vert, *Schéma 12*).

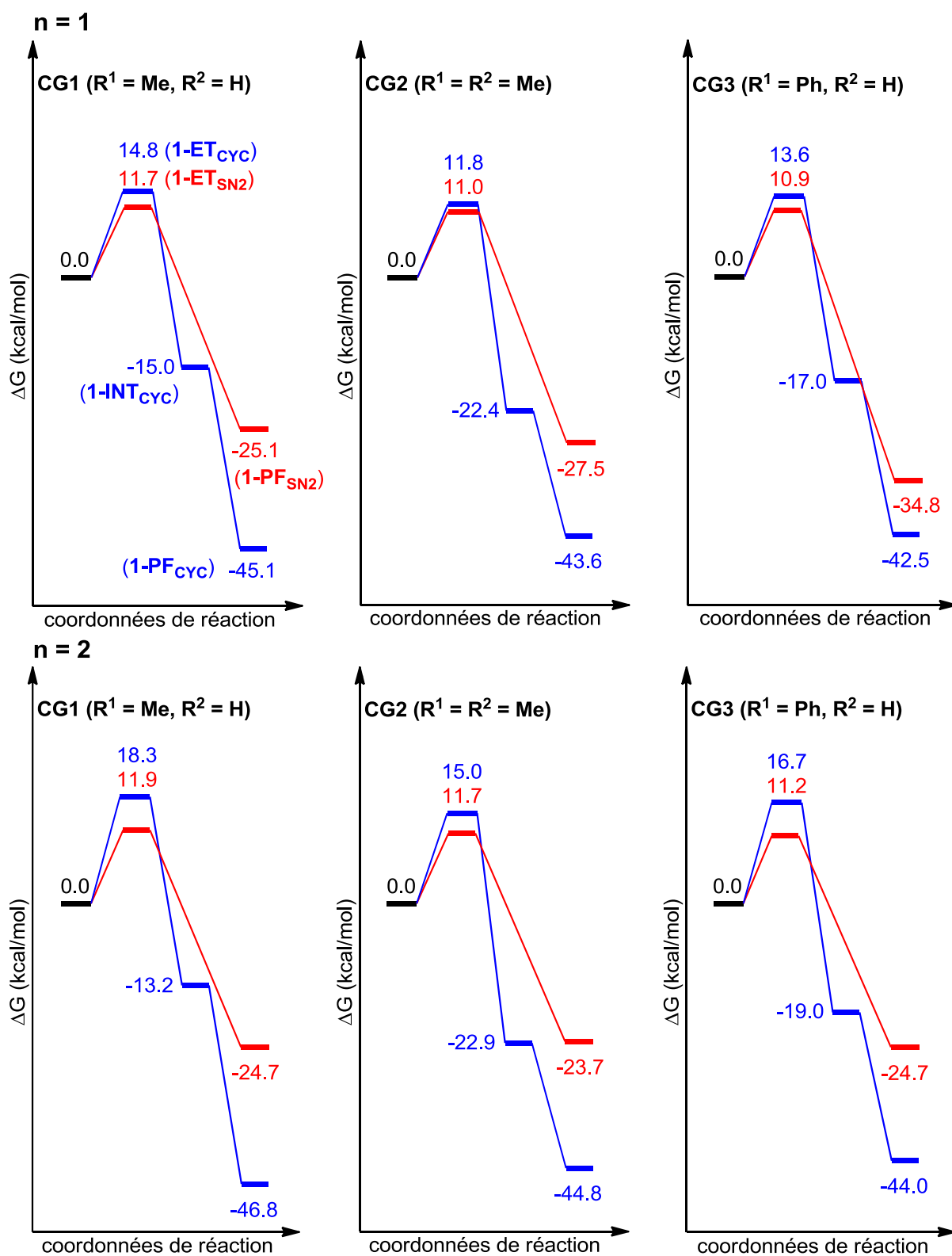


Figure 8. Diagrammes d'énergie libre pour les différentes CG.

Tableau 1. Valeurs des énergies libres relatives (en kcal/mol) pour les différentes CG.

Entrée	R ¹	R ²	1-ET _{SN2}	1-ET _{CYC}	$\Delta\Delta G_{SN2-CYC}$	1-INT _{CYC}
1 (n = 1)	Me	H	11.7	14.8	-3.1	-15.0
2 (n = 1)	Me	Me	11.0	11.8	-0.8	-22.4
3 (n = 1)	Ph	H	10.9	13.6	-2.7	-17.0
4 (n = 2)	Me	H	11.9	18.3	-6.4	-13.2
5 (n = 2)	Me	Me	11.7	15.0	-3.3	-22.9
6 (n = 2)	Ph	H	11.2	19.0	-7.8	-19.0

1.5.1. Influence des différents substituants sur les barrières d'activation

Comme on peut le voir sur la Figure 8, quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée, les diagrammes d'énergie ont tous la même allure avec la réaction de S_N2 ayant la barrière d'activation la plus basse. On remarque que dans le cas de la S_N2, le changement de **CG1** pour **CG2** puis **CG3** a un effet marginal d'abaissement des barrières d'activation, en accord avec le faible effet longue distance des substituants de l'alcène. Par ailleurs, on remarque que les produits finaux, dont les énergies sont semblables, sont tous très stables, ce qui indique que la formation de ceux-ci est irréversible.

Si l'on s'intéresse à la réaction de cyclisation, il est aisé de constater, grâce aux valeurs des énergies d'activation, que les groupements ont une influence plus importante sur cette réaction. En effet, si dans le cas de **CG1** et **CG3** les énergies des états de transition sont très proches, on constate que dans le cas des deux groupements méthyles (**CG2**) la barrière d'activation est plus basse de 3.0 kcal/mol pour n = 1 et de 3.3 kcal/mol pour n = 2, par rapport à **CG1**. Cette différence peut s'expliquer par la stabilisation de la charge positive en formation par les groupements Me et également par leur petite taille. En effet, le groupement phényle devrait également faciliter la formation d'une charge positive partielle. Ce n'est cependant pas aussi probant qu'attendu et on peut supposer que la taille de ce groupement crée un encombrement stérique rendant la torsion de la chaîne et donc la création du lien entre les deux carbones difficiles.

La différence d'énergie entre les énergies d'activation de la S_N2 et de la cyclisation ($\Delta\Delta G_{SN2-CYC}$) permet également de bien se rendre compte de l'effet des substituants (*Tableau 1*). En effet, les résultats tendent à indiquer la formation préférentielle, voire exclusive, du produit de substitution qui est irréversible. Cela peut s'expliquer par le fait que la S_N2 ne nécessite pas de torsion de la chaîne alkyle et l'encombrement stérique autour des atomes réactifs est beaucoup moins important (*Figure 9*). Cependant, on remarque

que dans le cas où $n = 1$, la différence d'énergie entre les états de transition est moins importante, atteignant même 0.8 kcal/mol, ce qui laisse penser que la cyclisation pourrait être possible.

Par ailleurs, les différents groupements ont également une influence sur la stabilité du carbocation formé lors de la cyclisation.

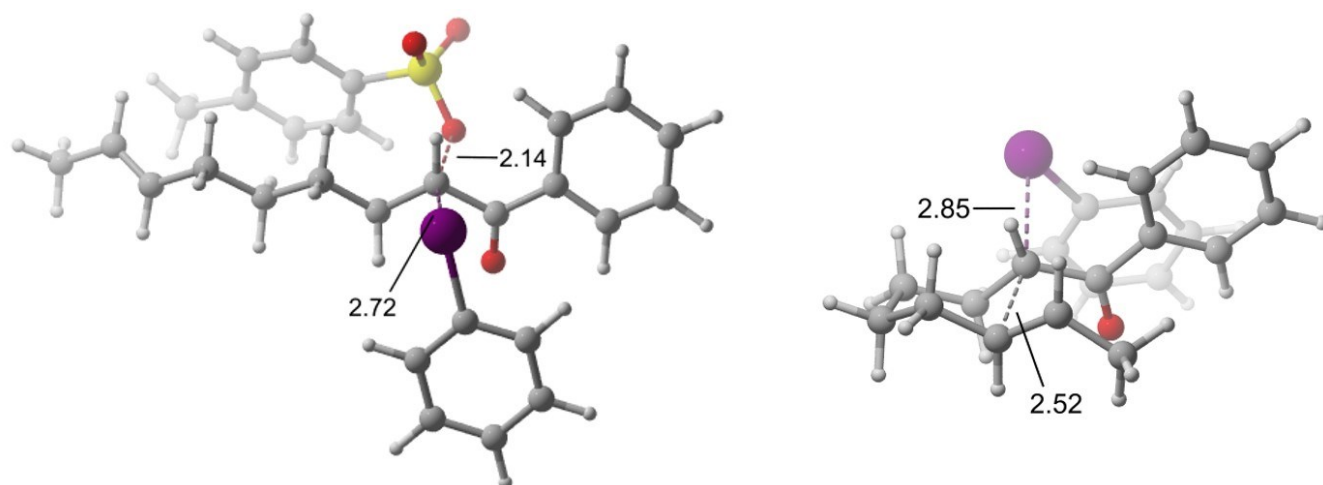


Figure 9. États de transition pour la réaction de S_N2 (à gauche) et pour la cyclisation (à droite). Les tirets indiquent un bris ou une formation de liaison.

1.5.2. Stabilité des carbocations

Lors de l'étude du mécanisme de cyclisation, on constate que les intermédiaires cationiques formés (**1-INT_{cyc}**) sont très stables par rapport au système de départ. La première combinaison **CG1** est un carbocation secondaire ce qui permet d'obtenir un intermédiaire assez stable grâce à l'hyperconjugaison. Cette même propriété explique la grande stabilité des carbocations tertiaires formés par **CG2**. Le groupement phényle (**CG3**) permet également un bon abaissement de l'énergie de **1-INT_{cyc}** par rapport à **CG1**. Étant donné qu'il s'agit de carbocations benzyliques on pourrait s'attendre à ce que ce soient les plus stables cependant ce n'est pas le cas. Pour ce qui est de **CG2**, la longueur de la chaîne carbonée ne semble pas avoir d'influence sur la stabilité du carbocation formé. Au contraire, dans le cas de **CG1** et **CG3**, il semble y avoir une influence de la longueur de la chaîne. En effet, dans le cas de **CG1**, le carbocation formé est plus stable pour la petite chaîne carbonée alors que pour **CG3**, le carbocation benzylique est plus stable de 2 kcal/mol pour $n = 2$. Cela est probablement dû à l'empilement π entre les deux aromatiques qui se font face (*Figure 10*) ce qui permet de stabiliser l'intermédiaire.

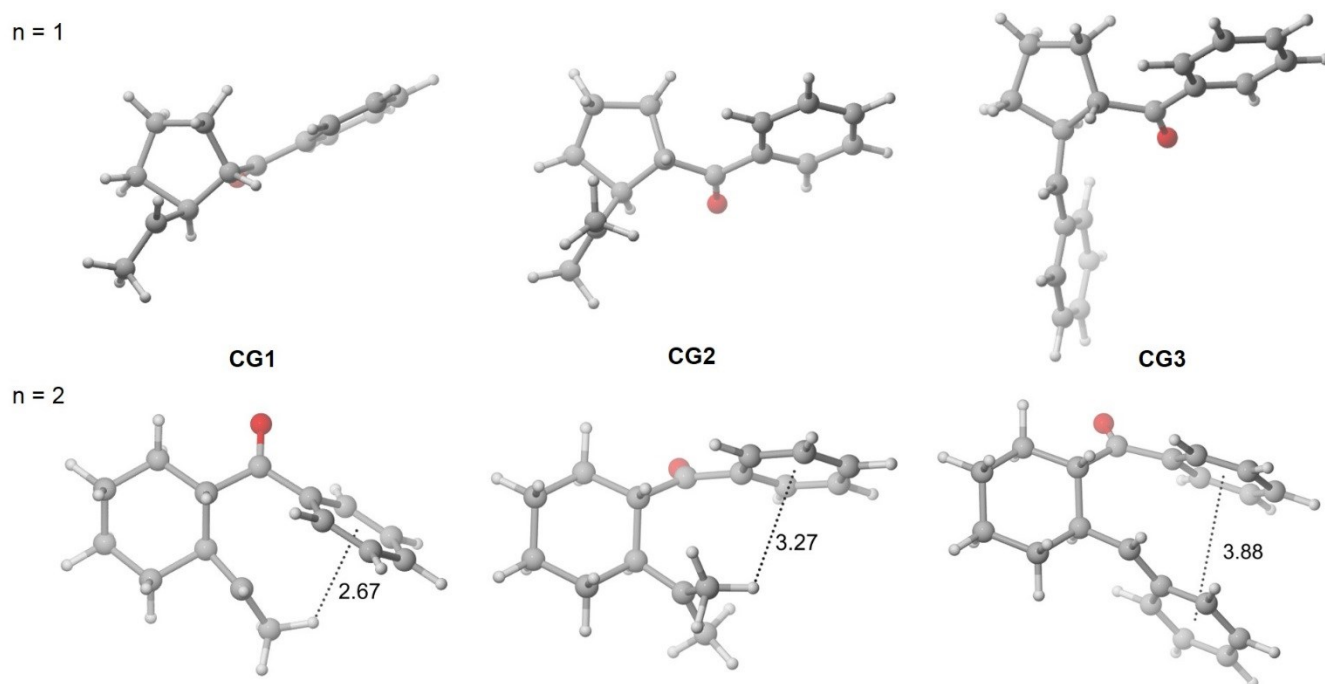


Figure 10. Intermédiaires de cyclisation pour les différentes CG.

1.5.3. Comparaison entre $n = 1$ et $n = 2$

Si les diagrammes d'énergie présentent tous la même allure, les valeurs des énergies entre les deux tailles de chaînes carbonées exhibent des différences. En effet, on remarque que dans le cas de la réaction de S_N2 les valeurs des états de transition sont toutes très proches, entre 10.9 kcal/mol et 11.9 kcal/mol, et ce quel que soit n . Par contre, dans le cas de la cyclisation, on constate que les énergies d'activation sont plus petites pour $n = 1$, la plus grande différence étant entre les deux **CG3**, avec 5.4 kcal/mol. Dans le cas des deux autres combinaisons, les différences sont proches de 3 kcal/mol. Ces résultats sont cohérents avec ce qui est connu des réactions de cyclisation. En effet, les cycles à 5 membres sont plus faciles et rapides à former que les cycles à 6.⁷¹ Par ailleurs, la différence de taille entre les chaînes ne semble pas avoir d'influence majeure sur la stabilité des produits finaux qui présentent tous des énergies très proches, en fonction de la réaction considérée.

Malgré l'abaissement des énergies des états de transition et l'augmentation de la stabilité des intermédiaires, le changement de groupements ne semble pas être suffisant pour favoriser la cyclisation et on remarque que la réaction S_N2 est la plus favorable, dans tous les cas. Cependant, les résultats obtenus pour **CG2** dans le cas où $n = 1$ sont prometteurs et nous ont poussé à nous intéresser au remplacement de R par un groupement silane dans le but d'étudier son influence sur la préférence pour la cyclisation.

1.6. Cas où $R^1 = CH_2-SiMe_3$ et $R^2 = H$, pour $n = 1, 2$

Pour la dernière partie de ce projet, nous nous sommes intéressés à l'introduction d'un groupement silane sur la molécule, en remplacement des groupements R étudiés précédemment. Nous avons alors pensé aux groupements allylsilanes. En effet, ce sont de bons nucléophiles et il a été démontré que ces groupements permettent d'augmenter la réactivité des doubles liaisons carbone-carbone.⁷² Parmi ces composés, nous avons choisi le triméthylsilane (TMS) car c'est un bon électrofuge et il permet également une bonne stabilisation des charges positives tout en présentant un encombrement stérique relativement faible. Ce dernier simplifie grandement l'espace conformationnel à explorer.

1.6.1. Présentations des différents chemins réactionnels

Dans le cas de l'utilisation du groupement silane (*Schéma 13*), le mécanisme réactionnel de la S_N2 pour former **1-PF_{SN2}(Si)** est le même que précédemment.

Pour la réaction de cyclisation, le mécanisme est également identique. La différence majeure réside dans l'intermédiaire cationique pour lequel le groupement silane vient stabiliser la charge positive par délocalisation et formation d'une géométrie cyclique à trois membres. Par la suite, le TMS étant un électrofuge, son départ permet la génération de la double liaison et l'obtention du produit de cyclisation **1-PF_{CYC}(Si)**.

Comme cela a été le cas pour les groupements précédents, nous avons exploré l'effet de ce groupement sur la préférence de formation des cycles à cinq ou six membres par rapport à la réaction de substitution.

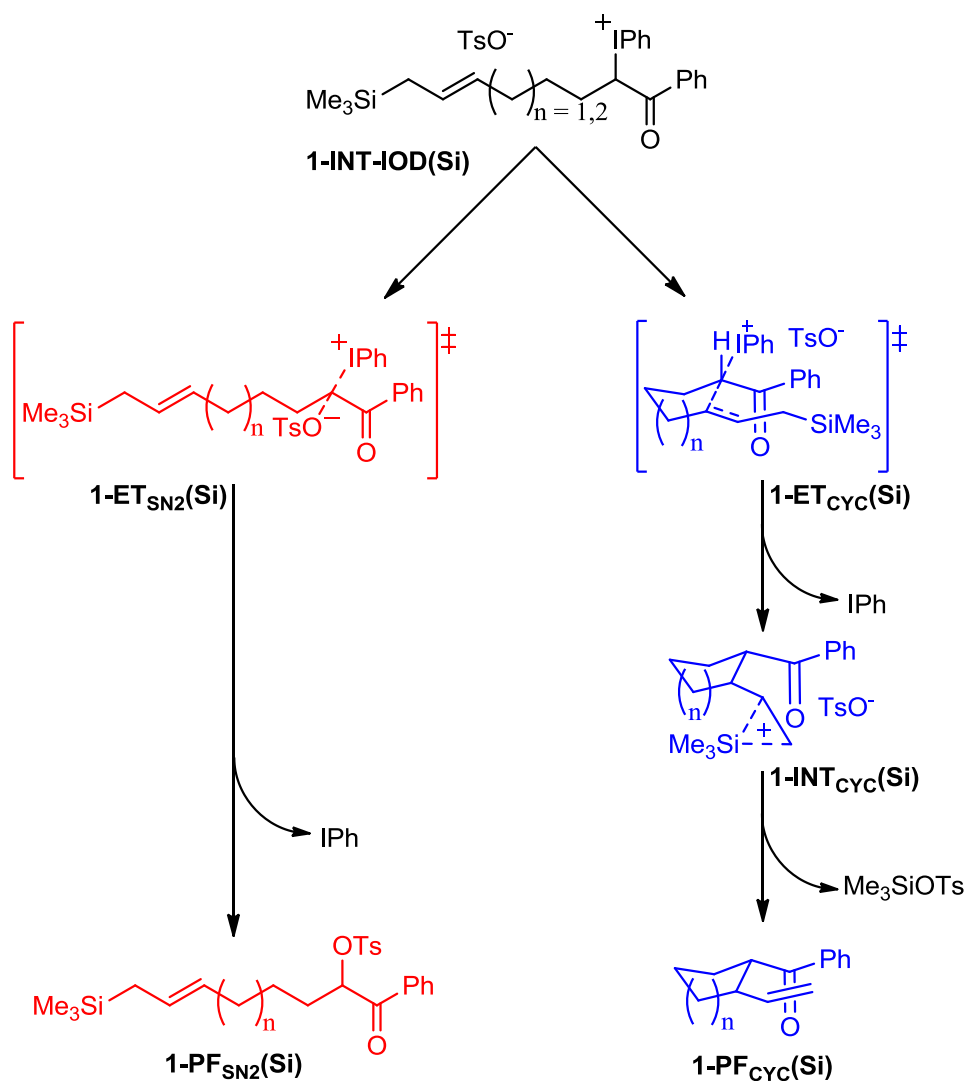


Schéma 13.

1.6.2. Analyse des diagrammes d'énergie libre

Dans le cas de la plus petite chaîne carbonée et donc de la formation d'un cycle à cinq membres, on remarque que les états de transition obtenus pour les réactions de substitution et de cyclisation sont très proches, avec des énergies de 12.6 kcal/mol et 12.4 kcal/mol, respectivement (*Figure 11*). La barrière énergétique pour former l'intermédiaire cyclique est donc très légèrement inférieure à celle menant au produit de S_N2. De plus, on remarque que les produits de la substitution et l'intermédiaire cyclique sont presque aussi stables l'un que l'autre, leur formation étant irréversible. Ces résultats semblent indiquer qu'il serait possible d'obtenir l'intermédiaire de cyclisation **1-INT_{cyc}(Si)** et par la suite le produit final **1-PF_{cyc}(Si)**. Si la présence du groupement silane augmente légèrement l'énergie de **1-ET_{cyc}(Si)** dans le cas où $n = 1$, par rapport à **CG2**, on constate cependant que **1-INT_{cyc}(Si)** est stabilisé par la présence

de ce substituant, par rapport aux groupements étudiés précédemment. On remarque l'action stabilisante du TMS en observant les structures obtenues pour l'état de transition et l'intermédiaire (*Figure 12*). En effet, dans le cas de l'état de transition, on remarque que l'atome de silicium (**Si**) est lié au carbone allylique (**C_a**) avec une distance de 1.92Å et est assez éloigné du carbone vinylique (**C_v**), à 2.79Å. Au contraire, pour **1-INT_{CYC}(Si)**, la distance **Si-C_a** augmente de 0.23Å tandis que celle entre **Si** et **C_v** diminue de 0.26Å ce qui confirme la stabilisation de la charge positive par le groupement triméthylsilane.

Si on s'intéresse maintenant au cas où $n = 2$, le diagramme d'énergie libre (*Figure 11*) montre que l'énergie d'activation nécessaire pour former l'intermédiaire de cyclisation est assez haute comparée à celle menant à **1-PF_{SN2}(Si)**, avec une énergie de 15.9 kcal/mol contre 12.6 kcal/mol. Cependant, pour la cyclisation, la barrière d'activation est abaissée par rapport à celles de **CG1** et **CG3**. De plus, l'intermédiaire de cyclisation est également stabilisé avec une énergie de -28.4 kcal/mol. Dans ce cas, à l'état de transition, les longueurs **Si-C_a** et **Si-C_v** sont respectivement de 1.92Å et 2.79Å et on constate un agrandissement de **Si-C_a** et une diminution de **Si-C_v** pour l'intermédiaire de cyclisation, ce qui confirme la stabilisation par le TMS (*Figure 13*).

Par ailleurs, on remarque également que ces valeurs sont très proches, voire identiques, à celles obtenues dans le cas où $n = 1$ (*Figure 11 et Tableau 2*), ce qui suggère que l'influence du groupement silane est la même quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée. De plus, les produits finaux présentent une grande stabilité par rapport au système de départ, notamment **1-PF_{CYC}(Si)** qui exhibe une énergie de -65.0 kcal/mol, pour $n = 2$. En outre, on constate que la réaction de substitution présente désormais la même énergie, quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée. Pour ce qui est de la cyclisation, on remarque que la formation du cycle semble favorisée pour $n = 1$. Compte tenu des valeurs obtenues pour la substitution, il est très peu probable que la cyclisation se produise pour la plus longue chaîne carbonée, et ce malgré la présence du TMS.

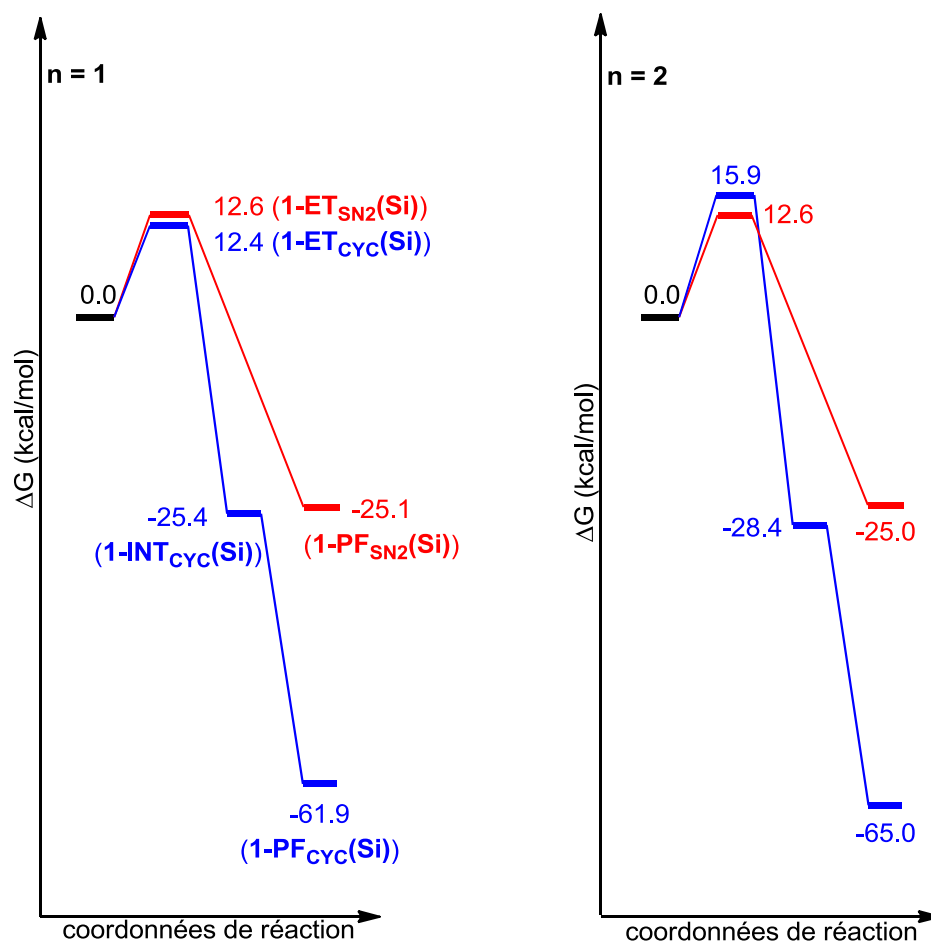


Figure 11. Diagrammes d'énergie libre, R¹ = CH₂-SiMe₃ et R² = H.

Tableau 2. Valeurs des énergies libres relatives (en kcal/mol) pour les différentes CG.

Entrée	R ¹	R ²	1-ET _{SN2}	1-ET _{CYC}	ΔΔG _{SN2-CYC}	1-INT _{CYC}
1 (n = 1)	Me	H	11.7	14.8	-3.1	-15.0
2 (n = 1)	Me	Me	11.0	11.8	-0.8	-22.4
3 (n = 1)	Ph	H	10.9	13.6	-2.7	-17.0
4 (n = 1)	CH ₂ -SiMe ₃	H	12.6	12.4	+0.2	-25.5
5 (n = 2)	Me	H	11.9	18.3	-6.4	-13.2
6 (n = 2)	Me	Me	11.7	15.0	-3.3	-22.9
7 (n = 2)	Ph	H	11.2	19.0	-7.8	-19.0
8 (n = 2)	CH ₂ -SiMe ₃	H	12.6	15.9	-3.3	-28.4

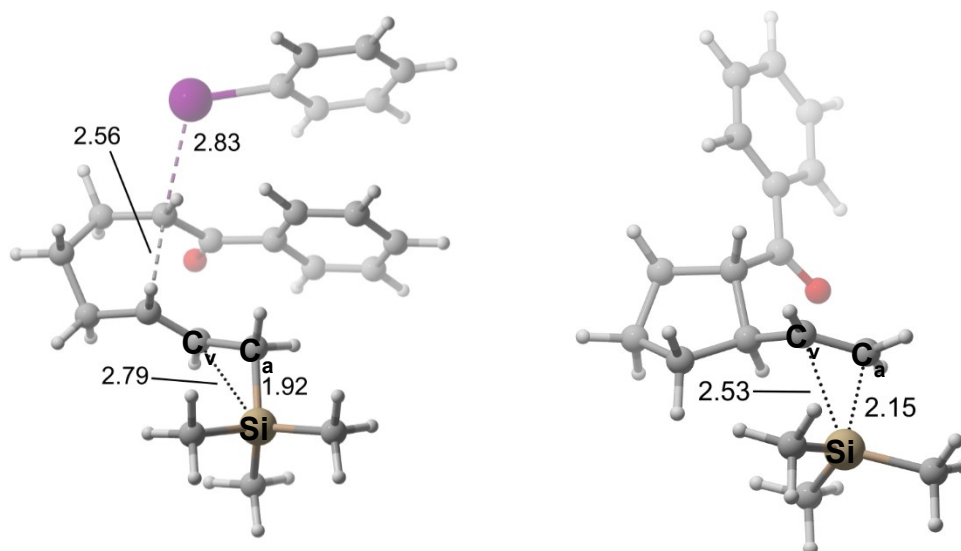


Figure 12. État de transition pour la formation du cycle à 5 membres (à gauche) et intermédiaire de cyclisation (à droite), pour $n = 1$.

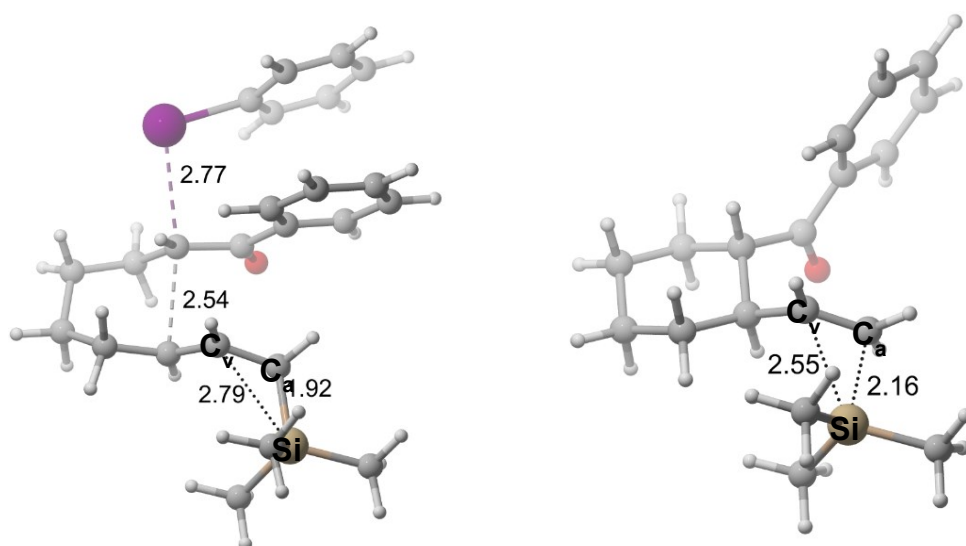


Figure 13. État de transition pour la formation du cycle à 5 membres (à gauche) et intermédiaire de cyclisation (à droite), pour $n = 2$.

1.6.3. Conclusion

Le groupement TMS a été introduit dans le but d'abaisser l'énergie d'activation menant à l'intermédiaire de cyclisation, afin de favoriser cette réaction plutôt que celle de S_N2 , et ce pour les deux tailles de chaînes carbonées. De plus, nous supposons que le groupement silane aurait un effet stabilisant pour le carbocation généré lors de la réaction de cyclisation. Nous avons donc effectué les calculs pour $n = 1$ et $n = 2$ et avons observé que, dans le cas de la plus petite chaîne carbonée, l'étape de formation d'**1-**

INT_{CYC}(Si) est très légèrement plus favorable que celle menant au produit de S_N2 . De plus, ce dernier et l'intermédiaire de cyclisation ont des énergies très proches donc une stabilité similaire. Ces résultats suggèrent donc qu'il pourrait être possible de former **1-PF_{CYC}(Si)**. Dans le cas où $n = 2$, la présence du groupement silane ne semble pas avoir d'influence sur la sélectivité entre les deux réactions et la S_N2 reste favorisée. Par ailleurs, comme attendu, le groupement silane stabilise le carbocation formé comme nous avons pu l'observer grâce aux structures obtenues. En effet, nous avons constaté une augmentation de la distance entre le silicium et le carbone allylique ainsi qu'une diminution de la distance entre le silicium et le carbone vinylique, entre l'état de transition et l'intermédiaire de cyclisation.

Ces résultats montrent donc que la formation d'un cycle à cinq membres et la création d'un lien carbone-carbone seraient possibles sur ce type de substrat dans les conditions classiques développées au laboratoire.

1.7. Conclusion

D'après les calculs effectués et l'analyse des diagrammes d'énergie libre, les différentes combinaisons de groupements n'ont pas une grande influence sur l'énergie des états de transition dans le cas de la S_N2 , seulement un léger abaissement de celles-ci quand on passe de **CG1** à **CG2** puis à **CG3**, pour les deux longueurs de chaîne carbonée considérées. En ce qui concerne la cyclisation, la présence des deux groupements méthyle sur la molécule permet de diminuer fortement l'énergie d'activation, spécialement dans le cas où $n = 1$. La comparaison des barrières d'activation entre les deux réactions permet de constater que la S_N2 est toujours favorisée grâce à des états de transition très bas en énergie et à l'irréversibilité de la réaction. Cela peut s'expliquer par le fait que la cyclisation demande une torsion de la chaîne alkyle importante et que la présence des groupements Me et Ph participe à l'encombrement stérique des centres réactifs. Cependant, dans le cas de **CG2** pour $n=1$, les deux états de transition sont très proches en énergie ce qui est prometteur quant à la possibilité de former le cycle à cinq membres.

Par ailleurs, nous avons pu constater la grande stabilité des intermédiaires cationiques formés dans le cas de la cyclisation grâce à la présence des différents groupements, les carbocations tertiaires étant les plus stables, quelle que soit la longueur de la chaîne. Ces résultats nous ont donc encouragés à choisir un groupement stabilisant la charge positive et présentant de bonnes propriétés nucléophiles ; le triméthylsilane s'est révélé être un bon candidat. Sa présence a permis de montrer que la réaction de cyclisation peut être préférentielle dans le cas de la petite chaîne carbonée et que l'irréversibilité de la réaction permettrait donc d'obtenir un cycle à cinq membres. Dans le cas de $n = 2$, la présence du TMS

permet d'abaisser la barrière d'activation menant à l'intermédiaire cyclique, par rapport à **CG1** et **CG3**. Malgré que la réaction de substitution reste favorisée dans presque tous les cas, ces résultats sont encourageants pour la formation de cycles par la création de liens C-C promue par des réactifs d'iode(III).

Pour ce faire, on pourrait imaginer choisir un substrat permettant de stabiliser encore plus le carbocation formé et ainsi abaisser l'énergie d'activation nécessaire à la formation de l'espèce cyclique. Il serait également envisageable de remplacer le tosylate par un contre-ion moins nucléophile, qui augmenterait la barrière d'activation de la réaction de substitution ; on peut notamment penser à BF_4^- ou encore PF_6^- . Conséquemment, il serait intéressant d'effectuer cette étude avec d'autres réactifs d'iode hypervalent.

Les résultats théoriques obtenus sont donc prometteurs pour mener des tests en laboratoire et ainsi venir confirmer ou infirmer la possibilité de former des liens C-C grâce au réactif de Koser et notamment d'obtenir des molécules cycliques. De plus, il existe plusieurs pistes d'amélioration de ces résultats, comme mentionné précédemment. Ce projet a donc permis d'exploiter le potentiel prédictif de la chimie computationnelle.

CHAPITRE 2 : ÉTUDE COMPUTATIONNELLE DE MÉCANISMES D'HYDROLYSE OXYDANTE DE CHLOROALCÈNES IMPLIQUANT UN RÉACTIF D'IODE HYPERVALENT

2.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les espèces hypervalentes sont des espèces chimiques dont un des atomes ne respecte pas la règle de l'octet d'après la formule de Lewis. Du point de vue des orbitales moléculaires, la liaison hypervalente se compose de trois centres et quatre électrons. Il y a donc trois orbitales moléculaires impliquées ; l'orbitale liante confère un caractère covalent à la liaison tandis que l'orbitale la plus haute occupée est non-liante et confère un caractère ionique à la liaison hypervalente. Parmi les molécules hypervalentes utilisées en synthèse, nombreuses sont celles qui comportent l'iode comme élément hypervalent.

Ces composés présentent deux structures très communes, avec trois ligands (ArIL_2) ou cinq ligands (ArIL_4) dont un groupement aryle. Le lien hypervalent $\text{L}-\text{I}-\text{L}$ est très polarisé et l'iode exhibe une charge partielle positive ; deux propriétés qui font des aryl- λ^3 -iodanes de bons électrophiles. Ces derniers sont utilisés en synthèse pour l'oxydation de groupements fonctionnels ou les transferts de ligands carbonés sur des nucléophiles variés.⁷³ Les organo- λ^3 -iodanes réagissent selon deux modes fondamentaux : les échanges de ligand, se produisant sur l'iode (III), sans changement de son état d'oxydation et les étapes d'élimination réductrice avec l'obtention d'un iodure.

Dans le but de trouver des alternatives plus douces pour l'environnement, de nombreux chimistes ont développé de nouvelles approches, notamment en ce qui concerne les réactions d'oxydation. Grâce à leurs propriétés d'oxydants doux et d'électrophiles polyvalent, les composés d'iode hypervalent sont devenus de plus en plus présents.⁵⁹ Récemment, ces réactifs ont été étudiés dans le cadre du développement de méthodes stéréosélectives.⁶³ Un domaine actif de la recherche s'est notamment porté sur la synthèse de dérivés cétoniques fonctionnalisés par l'intermédiaire de réactifs d'iode(III).⁶⁴ La nature omniprésente des cétones α -fonctionnalisées dans les composés naturels et de synthèse explique ce grand intérêt. Grâce aux connaissances sur la chimie de l'iode(III), il est possible de venir placer un groupe partant (GP) en position α du groupement carbonyle (*Schéma 14*).

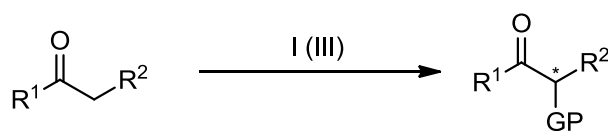


Schéma 14.

Si des conditions énantiosélectives sont utilisées pour réaliser ce genre de réaction, les produits obtenus sont de bons précurseurs chiraux et polyvalents pour des synthèses stéréosélectives.

C'est avec ces idées en tête que notre groupe s'est intéressé aux synthèses de dérivés d' α -tosyloxy cétones chiraux et non-racémiques. Cependant, comme mentionné précédemment, le mécanisme probable de l' α -tosyloxylation directe des cétones rend l'obtention de hautes énantiosélectivités difficile.⁶⁶ Afin d'adresser ce problème, notre groupe de recherche a développé des conditions de réaction permettant d'accéder aux α -tosyloxy cétones désirées, à partir des esters d'énol correspondant (*Schéma 15*), et ce avec d'excellents niveaux d'énantiosélectivité (jusqu'à 90% ee).⁷⁴

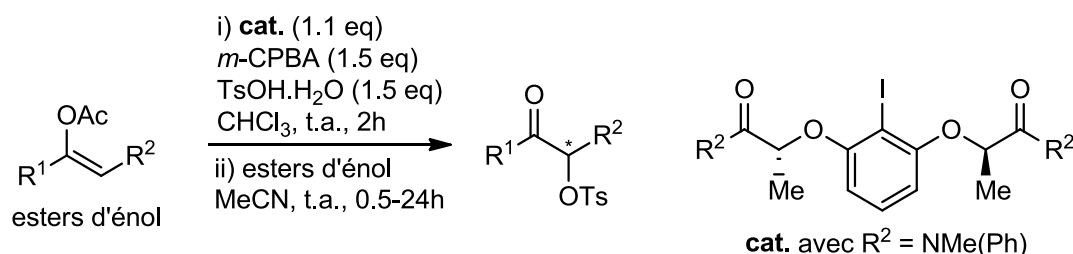


Schéma 15.

2.1.1. Précédent expérimental

En analogie aux α -tosyloxy cétones, les α -halo cétones présentent la même polyvalence et sont des composés utiles pour le domaine de la synthèse.⁷⁵ De plus, les α -halo cétones ont l'avantage de pouvoir être obtenues à partir de précurseurs non cétoniques. Afin de pouvoir confirmer cette idée, il a été envisagé que des substrats vinyliques ayant le même état d'oxydation que des dérivés énols, comme les halogénures vinyliques, pourraient servir de précurseurs à la formation de cétones α -substituées (*Schéma 16*) ; seulement quelques exemples de conversion directe des halogénures vinyliques en leurs dérivés α -halo cétones correspondants pouvant être trouvés dans la littérature.⁷⁶

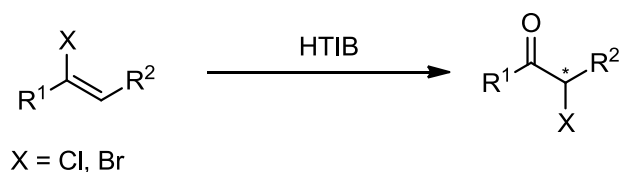


Schéma 16.

Au sein de notre laboratoire, la réaction de chlorure et bromure de vinyle avec l'hydroxy(tosyloxy)iodobenzène (**HTIB** ou réactif de Koser) a donc été étudiée, ce qui a permis d'obtenir les α -chloro et α -bromo cétones correspondantes, avec des rendements quasi quantitatifs (*Schéma 17*).⁷⁷

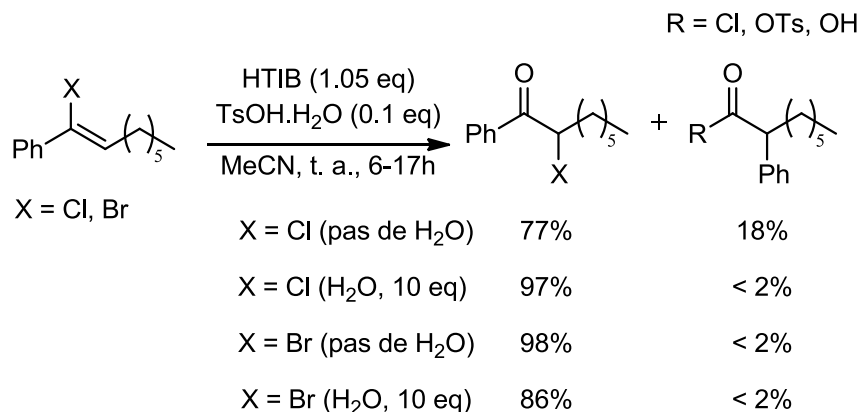


Schéma 17.

Lors de la caractérisation des produits pour les chlorures vinyliques, la formation d'une petite quantité du produit de migration interne du groupement aryle a été constatée. Cependant, l'ajout de 10 équivalents d'eau a permis d'empêcher cette réaction, probablement grâce à une meilleure solvation de l'anion chlorure présent dans le milieu durant le processus réactionnel. La diminution du rendement avec l'ajout d'eau dans le cas des bromures vinyliques est vraisemblablement due à la lente addition de l'eau.

Nous nous sommes donc intéressés, du point de vue de la chimie computationnelle, à des réactions similaires afin d'évaluer les différents chemins réactionnels possibles et ainsi supporter les résultats expérimentaux.

2.1.2. Présentation du projet computationnel

Pour l'étude computationnelle, nous avons choisi le chlorure vinylique **2-Cl-VIN** afin de faciliter les calculs (c'est-à-dire de restreindre l'espace conformationnel) et car c'est un substrat étudié lors de notre étude expérimentale. Nous avons donc étudié la réaction de **2-Cl-VIN** en présence de **HTIB** dans l'acétonitrile et menant aux cétones correspondant à différents chemins réactionnels possibles (*Schéma 18*).

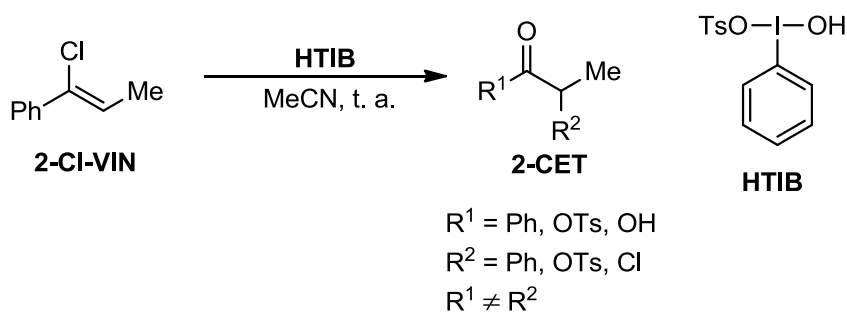


Schéma 18.

2.2. Comparaison entre H_2O et TsO^- jusqu'à l'intermédiaire commun

2.2.1. Présentation des deux chemins réactionnels

La première partie de l'étude computationnelle a concerné la comparaison entre deux chemins réactionnels possibles pour se rendre jusqu'à l'intermédiaire iodonium commun **2-INT-COM** (Schéma 19). Des calculs réalisés précédemment au sein de notre groupe⁶⁶ suggèrent qu'en milieu acide le réactif de Koser (**2-HTIB**) subit une étape de dissociation qui mène à la génération d'un intermédiaire iodonium électrophile **2-INT1-OH** par expulsion de l'anion tosylate (TsO^-). L'intermédiaire **2-INT1-TsO** est obtenu par protonation du groupement hydroxy par le TsOH présent dans le milieu, notamment en conditions catalytiques où un excès de cet acide est présent, suivi par la dissociation de la molécule d'eau. Par la suite, chacun de ces intermédiaires iodonium peut réagir avec le chlorure vinylique nucléophile **2-Cl-VIN** présent dans le milieu pour former les intermédiaires **2-ADD-OH** et **2-ADD-TsO**. Ces intermédiaires subissent ensuite l'attaque du TsO^- présent dans le milieu ce qui permet la formation d'un lien O-C et d'un lien C-I (intermédiaires **2-INT2-OH** et **2-INT2-OTs**) en passant par les états de transition **2-ET1-OH** et **2-ET1-TsO**. La présence d'eau dans le milieu permet ensuite la protonation des groupements hydroxy et tosyloxy et leur élimination pour obtenir l'intermédiaire commun **2-INT-COM**.

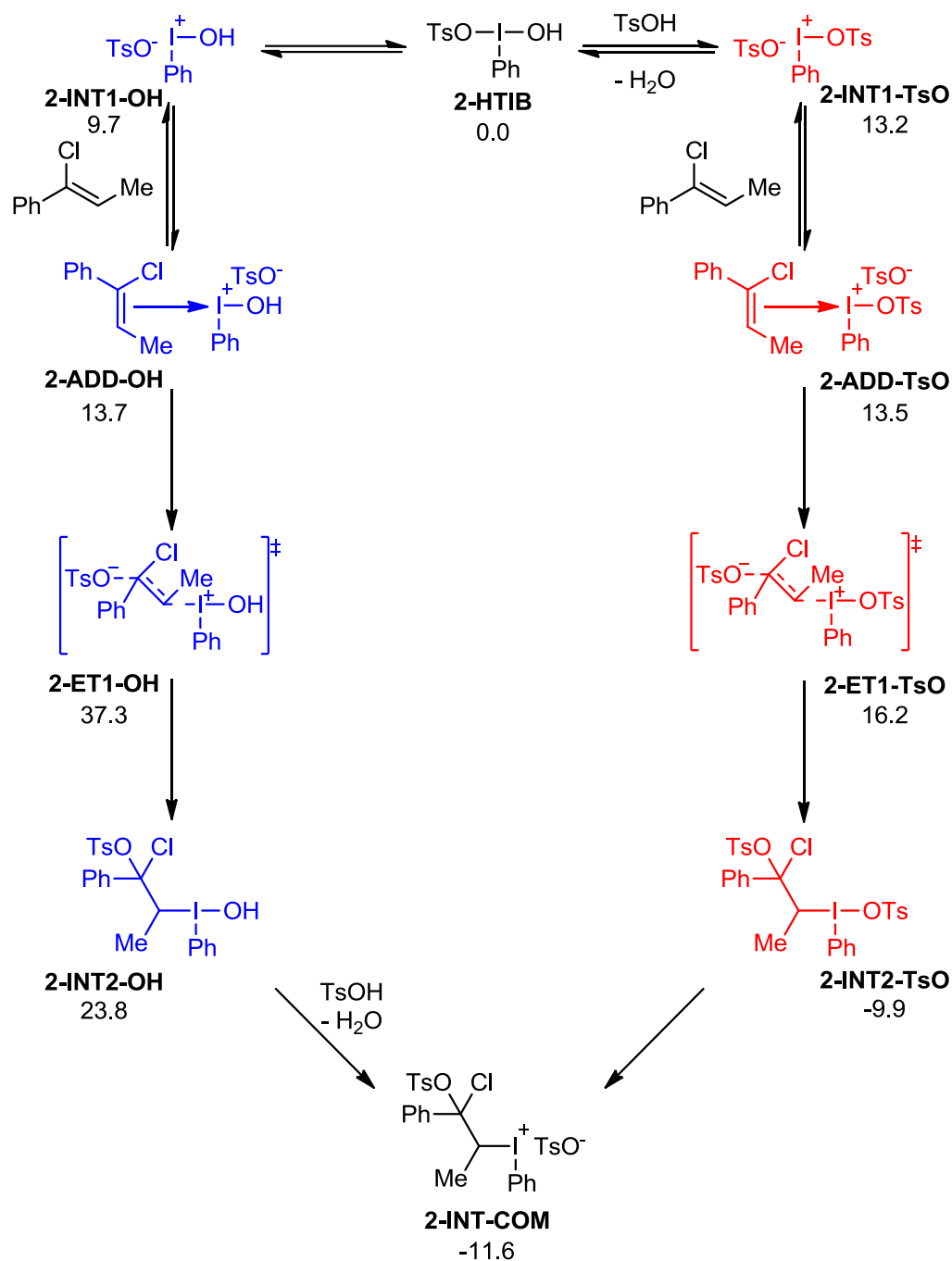


Schéma 19.

2.2.2. Analyse du diagramme d'énergie libre

Grâce au tracé du diagramme d'énergie libre (*Figure 14*), nous constatons que, malgré le fait que la formation des deux intermédiaires iodonium est endergonique, les énergies obtenues sont suffisamment basses pour que la réaction puisse se produire à température ambiante. L'obtention subséquente de l'adduit est très facile dans le cas de l'intermédiaire **2-INT1-TsO** (chemin en rouge sur la *Figure 14*) avec

une toute petite différence de 0.3 kcal/mol. Dans le cas du chemin passant par l'intermédiaire **2-INT1-OH** (chemin en bleu sur la *Figure 14*), la différence d'énergie est plus grande, 4 kcal/mol, mais l'obtention de cet adduit est tout de même possible. La grande différence entre les deux chemins réactionnels provient de l'énergie d'activation nécessaire pour former les liens O-C et C-I entre le TsO⁻ et l'adduit chargé positivement. En effet, dans le cas du chemin passant par **2-ET1-TsO**, la barrière énergétique est de 16,2 kcal/mol ce qui est tout à fait accessible à température ambiante et l'intermédiaire obtenu **2-INT2-TsO** est comparativement très stable avec une énergie de -9.9 kcal/mol, ce qui en fait une étape irréversible dans le mécanisme. Au contraire, dans le cas du chemin passant par **2-ET1-OH**, l'énergie d'activation est très haute, 37.3 kcal/mol, ce qui indique que la réaction ne se fera pas dans les conditions étudiées. De plus, l'intermédiaire **2-INT2-OH** qui suit montre une forte instabilité avec une énergie de 23.8 kcal/mol.

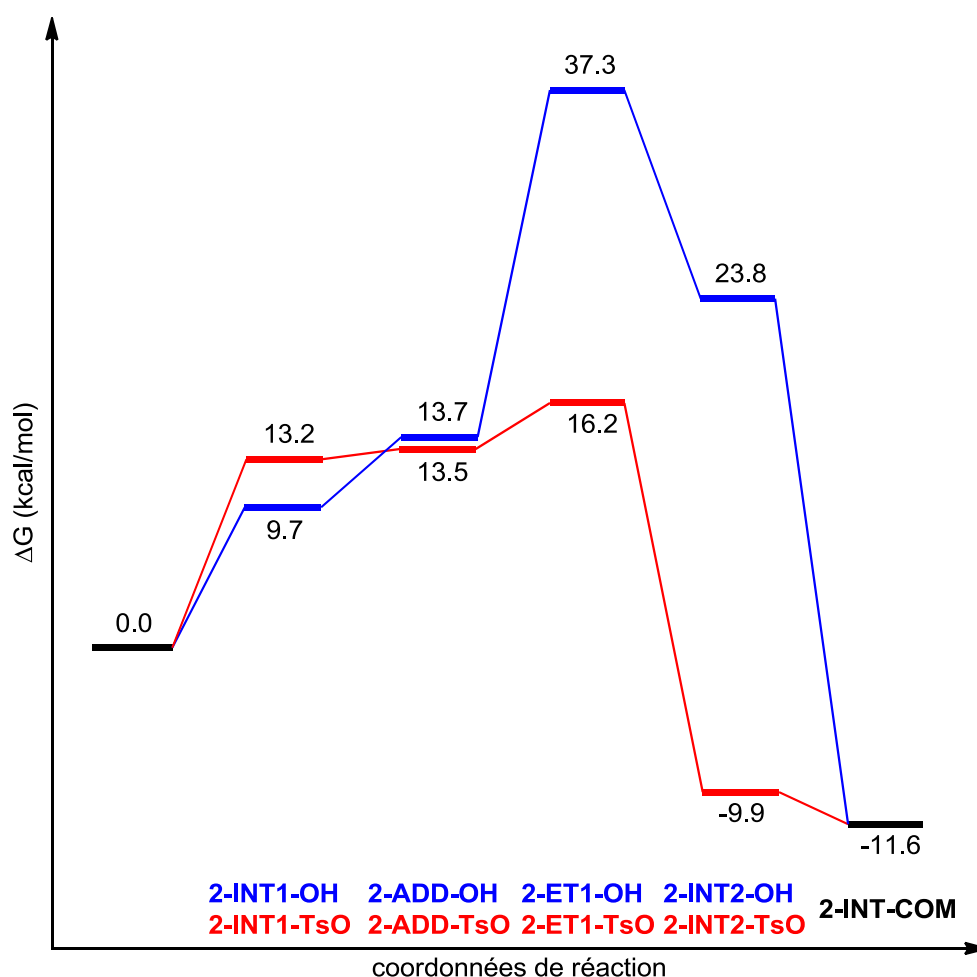


Figure 14. Diagramme d'énergie libre du système de départ à l'intermédiaire commun.

2.3. Comparaison des trois chemins réactionnels proposés, à partir de l'intermédiaire commun

2.3.1. Présentation des différents chemins réactionnels

Comme nous l'avons vu précédemment, la première partie du mécanisme mène à l'obtention d'un intermédiaire iodonium (**2-INT-COM**) qui peut alors subir trois réarrangements internes différents (*Schéma 20*). Dans le premier cas, le chemin réactionnel passe par un état de transition **2-ET2-TsO** présentant un pont sulfonyl menant à l'obtention des intermédiaires **2-INT3-TsO** ou **2-INT-CYC**, tous les deux chargés positivement mais avec un carbocation benzylique dans un cas et un cycle à 5 membres dont la charge est répartie sur la molécule dans l'autre cas. Cette étape est accompagnée du départ de l'iodobenzène. Les deux intermédiaires possibles subissent ensuite l'attaque de l'eau dans le milieu pour mener à une espèce neutre qui, par départ de HCl, mène à la cétone finale **2-PF-TsO**. Le deuxième chemin réactionnel proposé présente un état de transition avec un pont chloro (**2-ET2-Cl**) qui permet l'obtention de l'intermédiaire **2-INT3-Cl**, avec le départ de l'iodobenzène. L'attaque de l'eau mène à l'intermédiaire neutre **2-INT4-Cl** qui, par départ de TsOH, permet d'avoir la cétone **2-PF-Cl**. Pour le troisième chemin auquel nous avons pensé, l'état de transition comprend un pont phényl (**2-ET2-Ph**) qui mène à un intermédiaire carbocationique tertiaire **2-INT3-Ph**, accompagné de la perte de l'iodobenzène. Le carbocation peut ensuite subir l'attaque de l'eau pour former l'espèce neutre **2-INT4-Ph** qui mène à la cétone finale **2-PF-Ph-TsO** par départ de HCl ou au produit **2-PF-Ph-Cl**, par départ de TsOH.

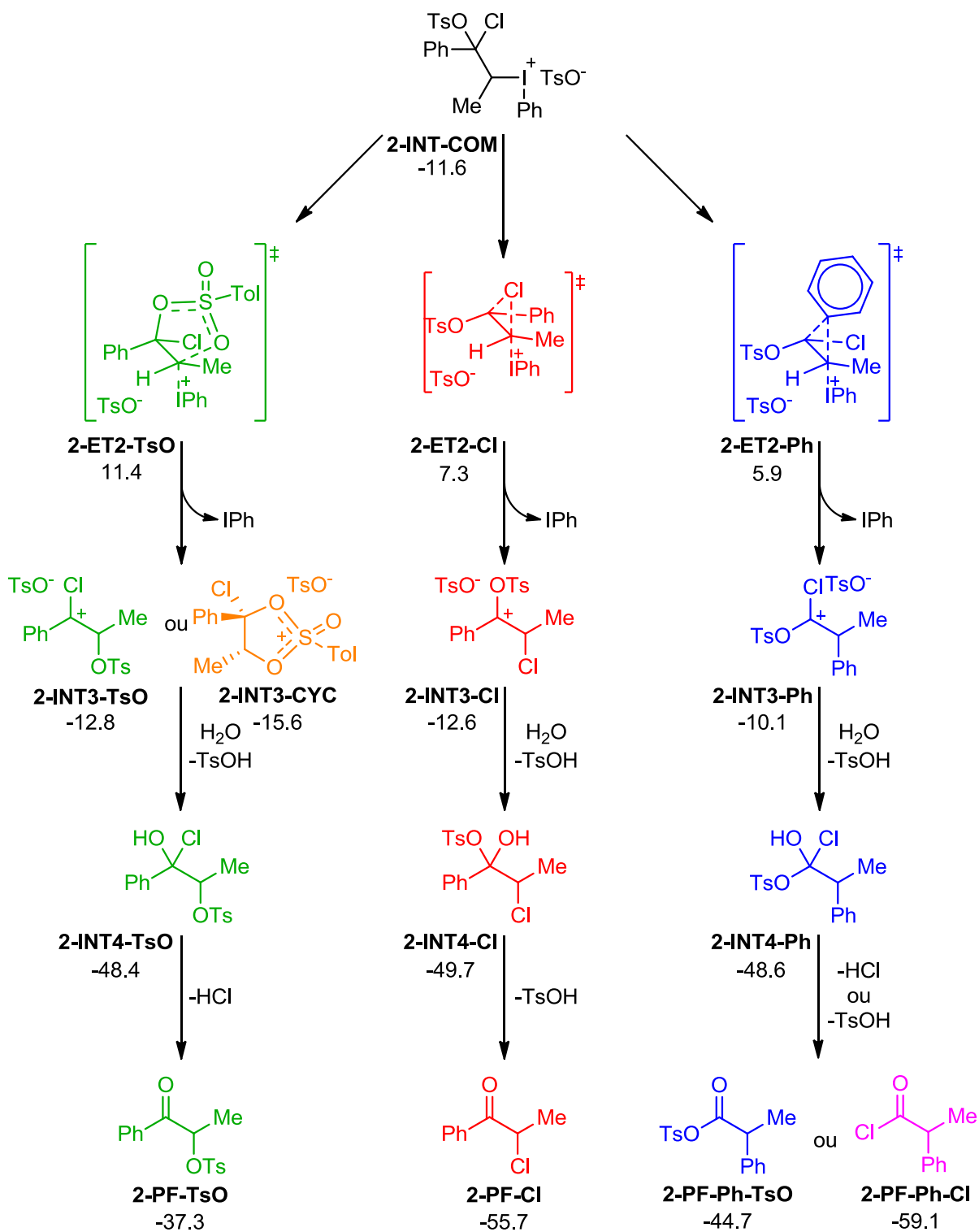


Schéma 20.

2.3.2. Analyse des diagrammes d'énergie

Dans la première partie du mécanisme, nous avons vu que la réaction mène à l'intermédiaire commun **2-INT-COM**. Il est ensuite possible d'observer trois chemins distincts. Le tracé du diagramme d'énergie libre permet la comparaison de ces différentes possibilités et d'ainsi déterminer leur faisabilité (*Figure 16*). Si on s'intéresse d'abord aux états de transition, on constate que le chemin passant par **2-ET2-TsO** (pont sulfonyl), en vert sur le diagramme, est celui qui a l'énergie d'activation la plus haute avec 23.0 kcal/mol ce qui rend ce chemin difficilement accessible à température ambiante. Le deuxième état de transition le plus haut en énergie est **2-ET2-Cl** (pont Cl) avec une énergie de 18.9 kcal/mol. Enfin, dans le cas du troisième chemin, la barrière d'activation est de 17.5 kcal/mol. Ces barrières sont relativement élevées mais n'indiquent pas une impossibilité de réaction à température ambiante.

Ces trois états de transition mènent à des intermédiaires cationiques stables et dont la formation est quasi irréversible. Le plus stable d'entre eux est l'intermédiaire cyclique **2-INT3-CYC** du fait de la délocalisation de la charge positive sur toute la molécule. Les deux intermédiaires **2-INT3-TsO** et **2-INT3-Cl** sont extrêmement proches en énergie avec une différence de 0.2 kcal/mol. La présence du groupement phényle en α du carbocation permet la délocalisation de la charge positive dans les deux cas, ce qui explique cette stabilité. Enfin, dans le cas de **2-INT3-Ph**, la position du groupement phényle, en β du carbocation, empêche la délocalisation de la charge positive, comme pour **2-INT3-Cl** et **2-INT3-TsO**. De plus, les substituants Cl et TsO, situés sur le carbocation, sont σ -attracteurs et de faibles π -donneurs, ce qui explique que **2-INT3-Ph** est l'intermédiaire le moins stable à 10.1 kcal/mol.

La migration de l'aryle apparaît donc possible tout en étant une étape réversible, avec une barrière d'activation inverse de 16.0 kcal/mol, tandis que dans le cas de la migration du chlore, la réversibilité de l'étape semble moins probable avec une barrière d'activation inverse de 19.9 kcal/mol. Si les intermédiaires correspondant au chemin passant par **2-ET2-TsO** se forment, cette étape apparaît irréversible pour **2-INT3-CYC**, avec une énergie d'activation de 27.0 kcal/mol et proche de l'irréversibilité pour **2-INT3-TsO**, avec une barrière de 24.2 kcal/mol à franchir. L'état de transition reliant **2-INT3-TsO** et **2-INT3-CYC** n'a pas été étudié car ce chemin n'était clairement pas favorable.

Par la suite, les trois intermédiaires **2-INT4** obtenus sont très stables avec des énergies très proches, notamment pour **2-INT4-TsO** et **2-INT4-Ph** qui présentent des énergies relatives de -48.4 kcal/mol et -48.6 kcal/mol, respectivement ; l'intermédiaire le plus stable étant **2-INT4-Cl** à -49.7 kcal/mol. La grande proximité des énergies s'explique par le fait que les structures des trois composés sont très similaires (*Figure 15*), **2-INT4-Cl** présentant de l'empilement π .

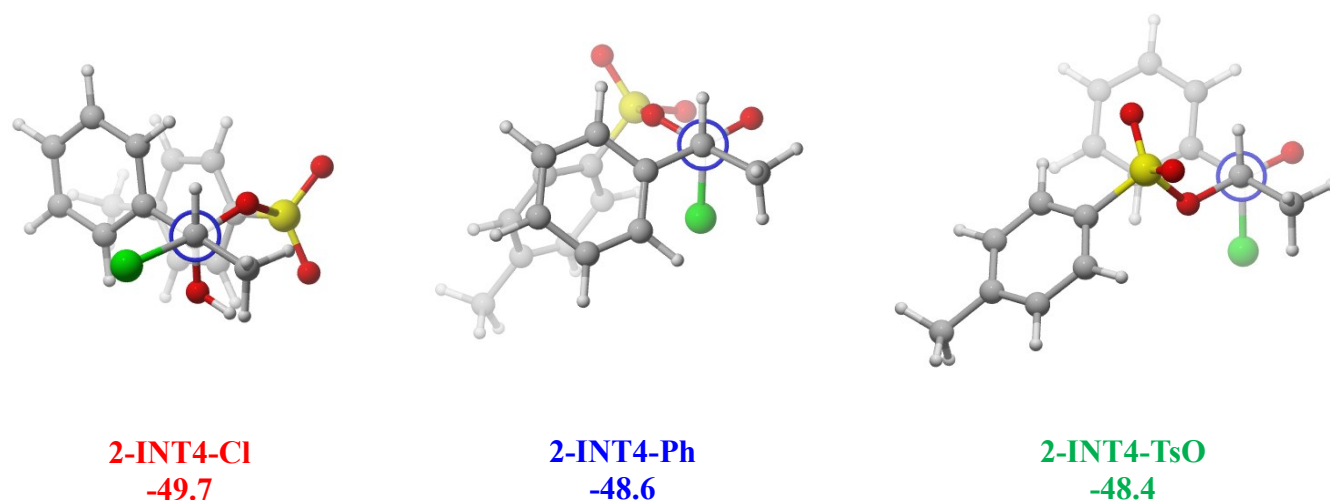


Figure 15. Structures obtenues pour les différents intermédiaires 2-INT4.

Ces trois intermédiaires sont ensuite transformés en produits finaux. Dans le cas du chemin passant par **2-ET2-Ph**, le chlorure d'acyle obtenu, **2-PF-Ph-Cl**, est le plus stable de tous les composés tandis que **2-PF-Ph-TSO** et **2-PF-TsO** sont moins stables que les intermédiaires précédents, **2-INT4-Ph** et **2-INT4-TsO**, respectivement. D'après les résultats obtenus, et les réactions étant sous contrôle cinétique, la formation du produit résultant de la migration interne du chlore, **2-PF-Cl**, est très peu probable, par rapport à la formation de **2-PF-Ph**. Par contre, la migration du groupement aromatique apparaît facile et explique son observation expérimentale. Afin d'éviter la formation de ce sous-produit au laboratoire, de l'eau a été ajoutée dans le milieu réactionnel.

Nous avons donc considéré la possibilité de l'attaque de H_2O sur l'intermédiaire commun, ce qui fera l'objet de la partie suivante. Par ailleurs, le fait que le composé **2-PF-Cl** soit aussi stable n'est pas très logique d'un point de vue enthalpique. En effet, si on considère **2-PF-Cl** et **2-PF-TsO**, dont les structures sont très semblables, **2-PF-TsO** devrait être plus stable étant donné que la liaison C-O est plus forte que la liaison Cl. Ce problème peut s'expliquer par la mauvaise stabilisation de HCl dans le modèle de solvation classique utilisé. En effet, dans le cas de **2-PF-Cl** où une molécule de TsOH est libérée ; celle-ci est une assez grosse molécule organique et devrait donc être bien représentée dans le modèle de solvation SMD. Au contraire, la molécule de HCl, libérée dans le cas de **2-PF-TsO** et **2-PF-Ph**, est assez petite et est mal représentée sous forme neutre dans l'acétonitrile avec le modèle SMD, alors que de l'eau est présente dans le milieu. Nous avons donc pensé à représenter l'ion Cl^- dans un cluster de trois molécules d'eau afin de mieux rendre compte des effets de solvation.⁷⁸ La molécule de HCl peut alors être représentée par $[\text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^- 3\text{H}_2\text{O}]$, du fait de la présence d'eau dans le milieu réactionnel, où l'énergie de solvation de H_3O^+ a été calculée dans l'acétonitrile avec la méthode SMD (H_3O^+ (SMD, MeCN)),

puis en utilisant la valeur expérimentale (H_3O^+ (exp.)) déterminée par Palascak et Shields.⁷⁹ Afin de vérifier que le cluster d'eau est une solution potentielle au problème de la représentation des effets de solvation, nous avons calculé les énergies de réaction (ΔG_{rxn}) entre **2-INT4** et **2-PF**, en prenant la formation de **2-PF-Cl** comme référence (*Tableau 3*). Il est alors possible d'envisager cinq méthodes de calcul différentes pour représenter HCl. Grâce aux différentes valeurs calculées, on remarque que H_3O^+ est assez mal représenté dans l'acétonitrile, les valeurs obtenues avec H_3O^+ (SMD, MeCN) étant les plus élevées (entrées 3, 5, 8 et 10). La meilleure représentation obtenue est celle qui prend en compte la valeur expérimentale de solvation de H_3O^+ et le Cl^- au sein d'un cluster de trois molécules d'eau (entrées 6 et 11). Si on applique cette représentation à **2-PF-TsO**, on obtient alors une énergie relative de -48.2 kcal/mol. Dans le cas de **2-PF-Ph-TsO**, on obtient une valeur de -55.6 kcal/mol ce qui semble plus réaliste. Dans la suite des travaux présentés ici, nous utiliserons donc le Cl^- dans le cluster d'eau, lors de sa présence dans le milieu, et la représentation $[\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (exp.) } \text{Cl}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (SMD, MeCN), lors de la génération de HCl. Ces résultats préliminaires pour un cluster de trois molécules d'eau s'étant montrés positifs, il pourrait être intéressant d'explorer des clusters d'eau de tailles plus importantes dans le futur.

Tableau 3. Comparaison des différentes méthodes pour la prise en compte de HCl (en kcal/mol).

$$\text{2-INT4} \xrightarrow[\Delta G_{\text{rxn}}]{-\text{HX}} \text{2-PF}$$

Entrée	2-INT4-	R ¹	R ²	X	Méthode	ΔG_{rxn}
1	Cl	Ph	Cl	TsO	SMD, MeCN	-5.9
					H_3O^+ (exp.) TsO ⁻ (SMD, MeCN)	-0.1
2					SMD, MeCN	3.9
3	Ph-TsO	TsO	Ph	Cl	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^-$ (SMD, MeCN)	34.6
4					H_3O^+ (exp.) Cl^- (SMD, MeCN)	12.4
5					$\text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SMD, MeCN)	15.2
6					H_3O^+ (exp.) $\text{Cl}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SMD, MeCN)	-7.0
7					SMD, MeCN	11.1
8	TsO	Ph	TsO	Cl	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^-$ (SMD, MeCN)	41.8
9					H_3O^+ (exp.) Cl^- (SMD, MeCN)	19.6
10					$\text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SMD, MeCN)	22.4
11					H_3O^+ (exp.) $\text{Cl}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SMD, MeCN)	0.2

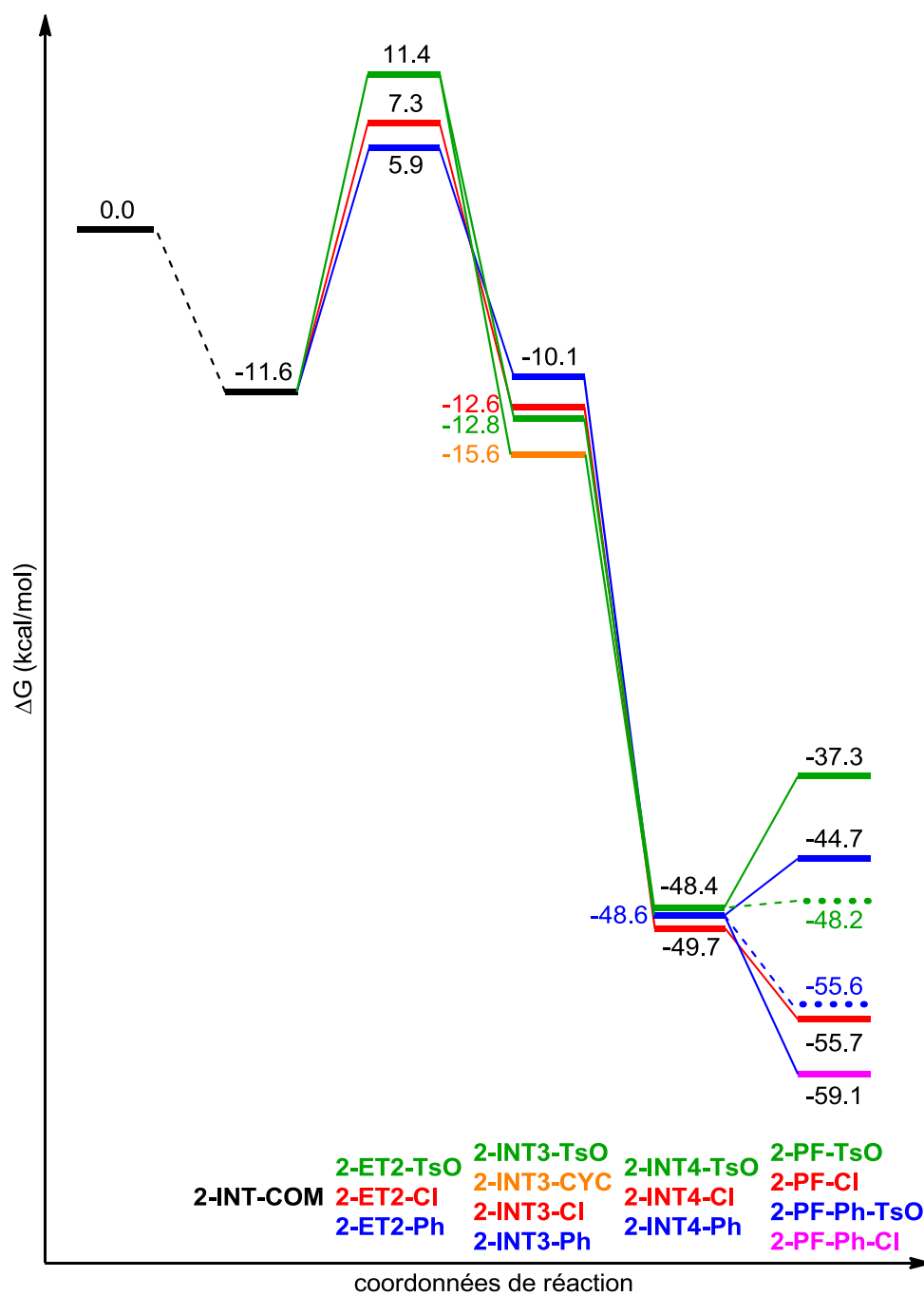


Figure 16. Diagramme d'énergie libre pour les différents chemins réactionnels proposés, en tirets les valeurs obtenues avec la nouvelle représentation de HCl.

2.4. Comparaison des chemins lors de l'attaque de l'eau sur l'intermédiaire commun

2.4.1. Présentation des différents chemins réactionnels

D'après les conditions de réaction utilisées en laboratoire, 10 équivalents d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel pour éviter le produit de migration interne de l'aryle. Il est donc pensable qu'à partir de **2-ADD-TsO** on puisse obtenir l'intermédiaire iodonium **2-INT-COM'** (*Schéma 21*). Nous nous sommes intéressés aux mêmes chemins que ceux présentés précédemment. Dans le cas du chemin qui passe par l'état de transition présentant un pont chloro (**2-ET2-Cl'**), la cétone obtenue, **2-PF-Cl**, est identique à celle obtenue lors de l'attaque du tosylate puisque, similairement au cas précédent, c'est l'élimination d'eau (au lieu de TsOH) qui mène au produit final. Pour ce qui est du chemin passant par **2-ET2-Ph'**, le mécanisme est similaire à celui présenté précédemment à l'exception que la cétone obtenue est différente avec un groupement OH à la place du groupement TsO (**2-PF-Ph-TsO'**). Dans dernier cas, on passe par l'état de transition **2-ET2-OH** qui mène à la formation d'un époxyde (**2-EPOX**) et non d'une cétone.

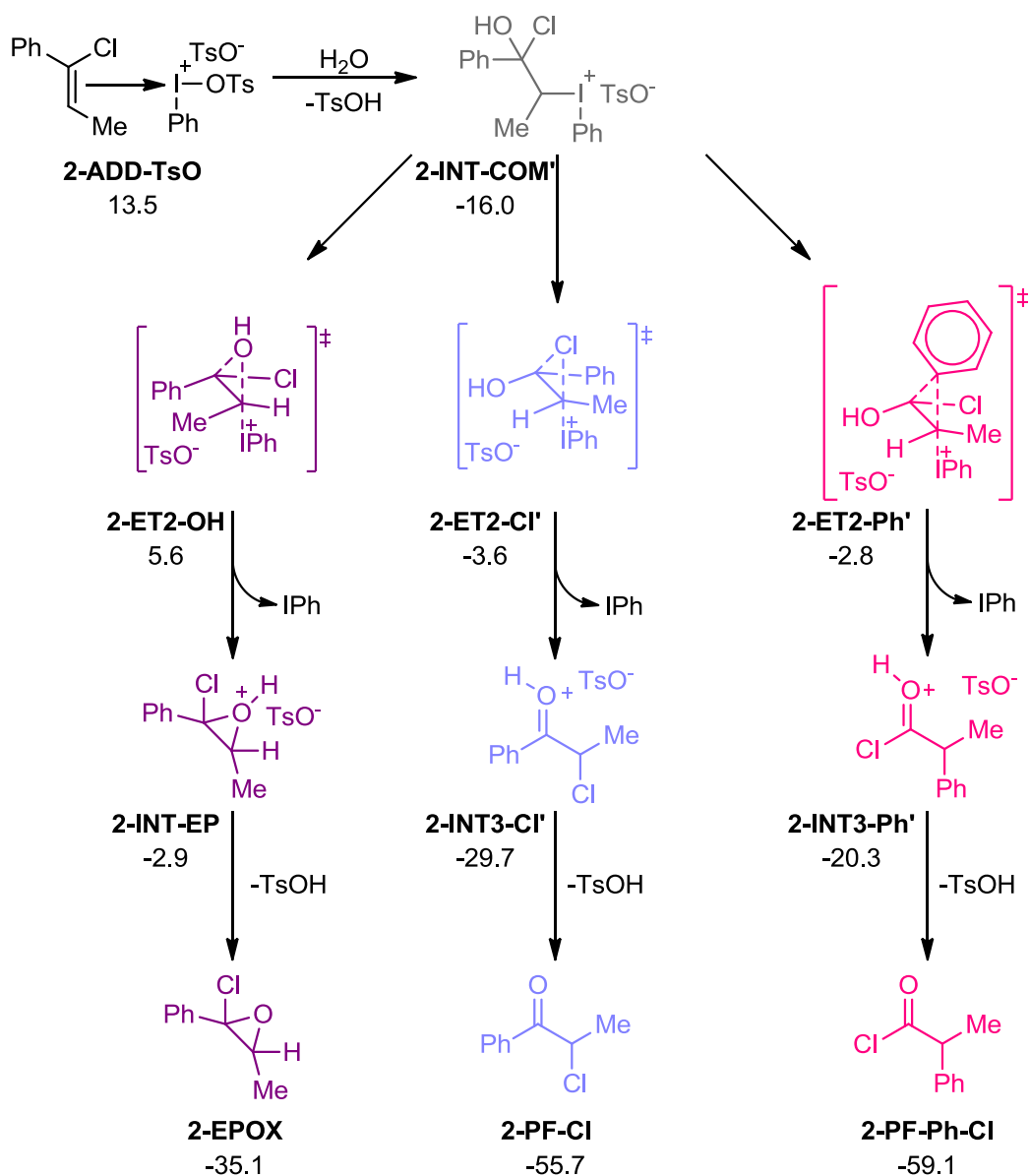


Schéma 21.

2.4.2. Analyse des diagrammes d'énergie

Dans un premier temps, si on compare les trois chemins réactionnels entre eux (*Figure 17*), on remarque que l'intermédiaire **2-INT3-Cl'** est le plus facile à former avec une énergie d'activation de 12.4 kcal/mol. Cependant, cette barrière est très proche de celle de **2-ET2-Ph'** (13.2 kcal/mol), correspondant à la migration interne du phényle. Pour ce qui est du dernier état de transition (**2-ET2-OH**), celui-ci est relativement haut en énergie (21.6 kcal/mol) et mène à l'intermédiaire **2-INT-EP** qui est relativement peu stable du fait de la tension de cycle générée.

Grâce à ces calculs, il est également possible de comparer les valeurs énergétiques obtenues avec celles présentées dans le cas de l'attaque du groupement tosylate (*Tableau 4*). On remarque que les énergies obtenues pour le chemin passant par l'intermédiaire **2-INT-COM'** sont globalement plus basses. Ce dernier est plus stable de 4.4 kcal/mol par rapport à **2-INT-COM**. Dans le cas de **2-ET-Cl'** et **2-ET-Ph'**, ces états de transition sont plus bas en énergie que **2-ET-Cl** et **2-ET-Ph**, de 6.5 kcal/mol et 4.3 kcal/mol, respectivement. De même, **2-ET-OH** est plus stable que **2-ET-TsO** de 1.4 kcal/mol. Par la suite, les intermédiaires **2-INT3-Cl'** et **2-INT3-Ph'** sont plus stables que ceux obtenus dans le cadre de l'attaque du tosylate, le groupement –OH ayant un meilleur effet mésomère que le groupement –OTs, ce qui permet de mieux stabiliser le carbocation. Enfin, la cétone **2-PF-Cl**, obtenue dans le cas de la migration du chlore, est la même que précédemment. Ces résultats suggèrent donc que l'attaque d'une molécule d'eau sur **2-ADD-TsO**, pour mener à **2-INT-COM'**, est le chemin le plus probable, comparativement à la formation de **2-INT-COM**. La présence d'eau dans le milieu favoriserait donc ce chemin de plus basse énergie. De plus, la migration interne du chlore est cinétiquement favorisée par rapport à celle du groupement phényle sur **2-INT-COM'**, ce qui est en accord avec ce qui est observé expérimentalement. Cependant, une expérience réalisée en laboratoire, et présentée dans la partie suivante, nous a fait envisager la possibilité d'une expulsion du chlore suivie de son attaque externe, menant à la formation du produit **2-PF-Cl**.

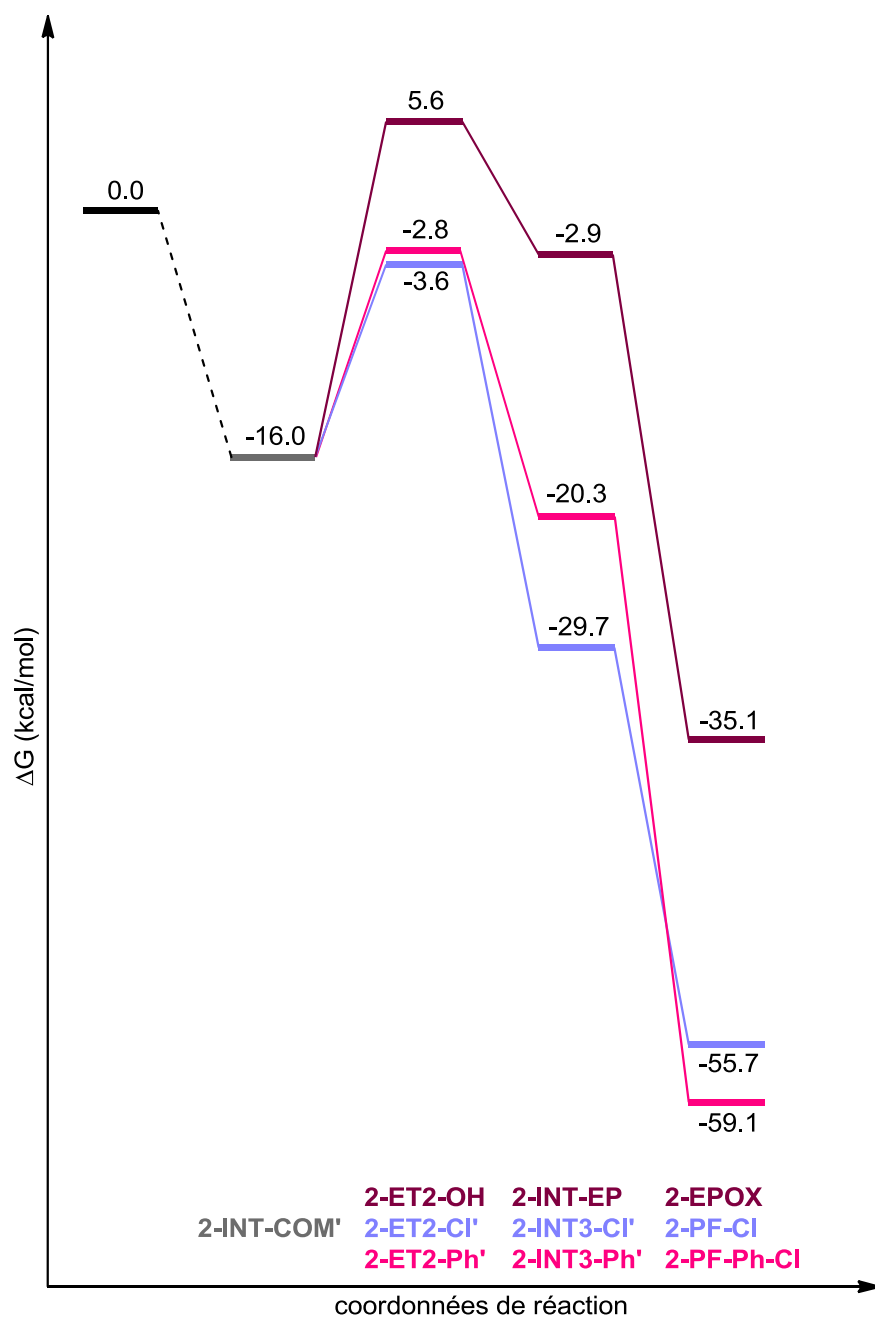


Figure 17. Diagramme d'énergie libre pour le groupement -OH. Comparaison des trois chemins réactionnels possibles.

Tableau 4. Comparaison des valeurs des énergies d'activation (kcal/mol) pour les différents chemins réactionnels considérés.

Entrée	ET	ΔG_{ET}^\ddagger	rel.	ET'	$\Delta G_{ET'}^\ddagger$	rel.
1	2-ET2-Cl	18.9	+1.4	2-ET2-Cl'	12.4	0.0
2	2-ET2-Ph	17.5	0.0	2-ET2-Ph'	13.2	+0.8
3	2-ET2-TsO	23.0	+5.5	2-ET2-OH	21.6	+9.2

2.5. Considération de l'attaque externe de Cl⁻

Lors des manipulations en laboratoire, une expérience de mélange a été réalisée (*Schéma 22*). Les résultats ont montré qu'à partir d'un mélange équimolaire des deux composés de départ, **2-Cl-VIN** et **2-Br-VIN**, une répartition quasi équimolaire de quatre α -halo cétones est obtenue. Ce mélange est observé avec ou sans ajout d'eau dans le milieu. Il est à souligner toutefois que ni le **HTIB**, ni le solvant, n'ont été explicitement séchés pour l'expérience.

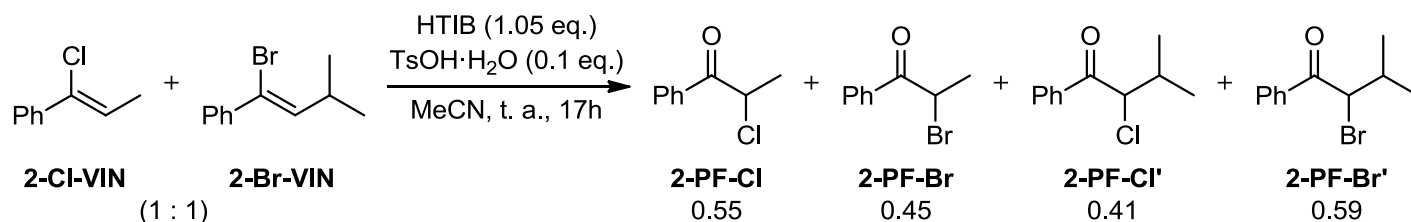


Schéma 22.

Ces résultats et les espèces présentes en solution nous ont donc poussé à considérer la possibilité d'une attaque externe de Cl⁻ à partir de l'intermédiaire commun **2-INT-COM'** (*Schéma 23*, les énergies sont en kcal/mol), en utilisant la solution du cluster d'eau afin de mieux représenter les effets de solvation pour l'anion. Dans un premier temps, nous avons envisagé la formation de l'intermédiaire bis-cationique **2-INT-OX-IOD** qui est obtenu par départ du Cl⁻ à partir de **2-INT-COM**. La formation d'un tel intermédiaire est endergonique, avec une énergie de réaction obtenue de 24.6 kcal/mol, ce qui place l'état de transition entre **2-INT-COM** et **2-INT-OX-IOD** au-delà de 25 kcal/mol et rend donc l'obtention de cette espèce dicationique impossible à température pièce. Cependant, on remarque que, si la génération d'une telle espèce était possible, l'obtention de **2-CET-IOD** serait grandement favorable, avec une énergie de réaction de -41.3 kcal/mol. Nous avons donc envisagé la formation de cette espèce à partir de l'intermédiaire bis-cationique **2-INT-OX-IOD'**, lui-même obtenu à partir de **2-INT-COM'**. Comme on peut le voir sur le schéma, la réaction menant à **2-INT-OX-IOD'** est également endergonique. Cependant, avec une énergie de réaction de 12.8 kcal/mol, il est tout à fait pensable que cette espèce peut se former

dans les conditions de réaction envisagées. Par ailleurs, le composé **2-INT-OX-IOD'** généré est légèrement plus stable que le système de départ, considéré comme référence. La déprotonation menant à **2-CET-IOD** est supposée extrêmement rapide, et irréversible, avec une énergie libre de réaction de -25.1 kcal/mol, ce qui permet ensuite d'accéder rapidement et facilement au produit **2-PF-Cl** grâce à l'attaque de l'ion Cl^- présent dans le milieu. Par ailleurs, étant donné que du Cl^- est présent dans le milieu, il est possible d'envisager la formation de **2-CET-IOD-Cl** à partir de **2-CET-IOD**. Ces deux composés présentent des stabilités similaires, l'addition du chlore sur l'iode étant légèrement exergonique.

Ces résultats montrent donc que l'expulsion du chlore est possible depuis le composé **2-INT-COM'** et est du même ordre de grandeur énergétique que la migration interne du chlore (**2-ET2-Cl'**) se produisant à partir du même intermédiaire (*section 2.4*). Ces deux réactions sont donc potentiellement en compétition. Ces résultats vont donc en partie dans le même sens que le mécanisme « release-and-catch » qui avait été proposé lors de l'étude expérimentale.⁷⁷ La différence entre ces deux réactions pourrait être plus grande avec la prise en compte d'un tétramère ou d'un pentamère d'eau autour du chlore, tel que suggéré par différentes études.⁷⁸

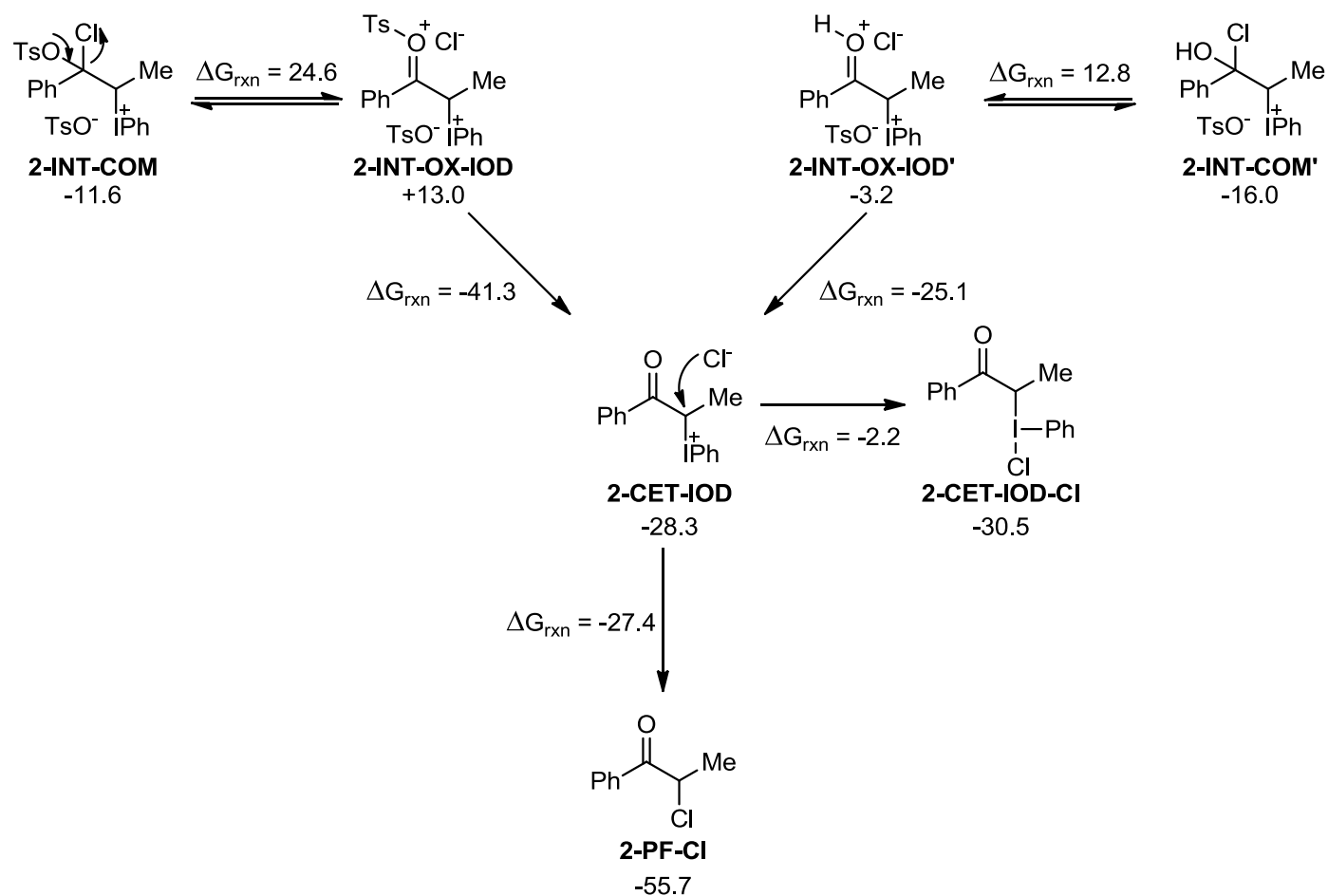


Schéma 23.

2.6. Conclusion

Le but de ce projet sur l'iode hypervalent était d'utiliser la chimie computationnelle afin d'évaluer différents chemins réactionnels possibles et ainsi tenter de supporter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la réaction d' α -chloration (Schéma 24).

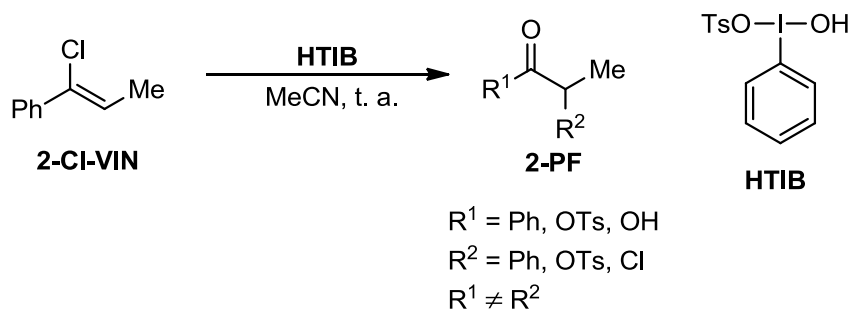


Schéma 24.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au début du chemin réactionnel qui permet d'envisager la formation d'un intermédiaire commun par deux voies différentes. Les calculs ont permis de montrer que le chemin passant par **2-INT1-OH** était fortement improbable du fait de l'énergie d'activation trop élevée par rapport aux conditions de réaction. Nous avons donc pu montrer que le chemin préférentiel pour obtenir **2-INT-COM** est celui passant par **2-INT1-TsO**. Par la suite, nous avons considéré trois chemins réactionnels différents, à partir de **2-INT-COM**. Les réactions étant sous contrôle cinétique, le chemin menant à **2-PF-Ph** est le plus probable étant donné qu'il présente l'énergie d'activation la plus basse. Ce résultat permet d'expliquer l'observation expérimentale du produit de migration interne de l'aryle. Le passage par **2-INT-COM** n'explique cependant pas que **2-PF-Ph** soit minoritaire.

Par ailleurs, il a été observé qu'en rajoutant de l'eau au milieu réactionnel, la formation de ce sous-produit était éliminée. Nous avons donc envisagé la possibilité de formation d'un nouvel intermédiaire commun, **2-INT-COM'**, provenant de l'attaque de l'eau sur l'adduit **2-ADD-TsO**. Les calculs ont montré que la migration interne du chlore (**2-PF-Cl**) est alors légèrement plus favorable. Enfin, d'après l'expérience de mélange, nous avons également considéré la possibilité de l'expulsion suivie de l'attaque externe du Cl⁻, à partir de **2-INT-COM** et **2-INT-COM'**. Les résultats ont permis de réaliser que, s'il est impossible que l'expulsion et l'attaque externe de l'anion se produise en passant par **2-INT-COM**, cela est tout à fait possible à partir de **2-INT-COM'** et mènerait à **2-PF-Cl**, observé expérimentalement. Cela vient renforcer l'hypothèse du mécanisme « release-and-catch » proposé par notre groupe pour cette réaction et montre que cette étape est potentiellement en compétition avec la migration interne de l'halogène. Cette hypothèse pourrait être vérifiée avec la modification du nombre de molécules d'eau présentes dans le cluster qui permettrait peut-être d'augmenter la différence énergétique entre ces deux mécanismes.

Ce projet a donc permis d'exploiter le potentiel explicatif de la chimie computationnelle afin de venir confirmer différents résultats observés expérimentalement et reliés à la réactivité de différentes espèces en solution. Cependant, il faudrait poursuivre l'étude computationnelle en s'intéressant aux réactions d' α -bromation afin de vérifier si les mêmes tendances sont observées et si les résultats expérimentaux peuvent être supportés par la théorie. Il pourrait également être intéressant d'étudier de façon computationnelle et expérimentale l'influence de substituants sur le groupement phényle sur la migration de celui-ci, afin de limiter la quantité d'eau utilisée.

CHAPITRE 3 : ÉTUDE DFT DE LA RÉACTIVITÉ DE BIS(AMINO)CYCLOPROPÉNYLIDÈNES COMME ORGANOCATALYSEURS DANS LA RÉACTION INTERMOLECULAIRE DE STETTER

3.1. Introduction

3.1.1. La place des carbènes *N*-hétérocycliques et des bis(amino)cyclopropénylidènes en chimie

Un carbène est une espèce chimique neutre possédant un atome de carbone transgressant la règle de l'octet : deux électrons parmi ses six électrons de valences sont non-liants. Cela implique donc que deux orbitales peuvent accueillir des électrons. La répartition de ces derniers dans les orbitales, ainsi que la géométrie du carbène mènent à différentes hybridations. En effet, un carbène linéaire présente une hybridation sp ; les électrons sont alors répartis dans chacune des orbitales p , non hybridées et orthogonales, et sont de spins antiparallèles ; on parle alors de carbène à l'état triplet (**3-1**, *Figure 18*). On peut également trouver le carbène sous l'hybridation sp^2 , sa géométrie est alors angulaire et ses orbitales non-liantes ne présentent plus de dégénérescence. Ce type de carbène peut donc présenter un état singulet, avec les deux électrons dans la même orbitale (**3-2**), ou un état triplet, avec les orbitales s et p occupées (**3-3**).⁸⁰

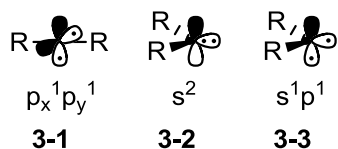


Figure 18. Représentations des différentes hybridations d'un carbène.

L'adoption d'un état plutôt que l'autre par le carbène dépend de facteurs stériques et électroniques ; l'état triplet ou singulet est déterminé par la différence énergétique entre les orbitales s et p . On considère généralement qu'une différence inférieure à 1.5 eV favorise la formation d'un carbène triplet tandis que l'état singulet est formé préférentiellement lorsque la différence d'énergie est supérieure à 2 eV.⁸¹ Ces espèces ont longtemps été considérées comme des intermédiaires de réaction impossibles à isoler, leur stabilité dépendant de la nature électronique et de la géométrie des substituants situés sur le carbone réactif.

Les premiers carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs) stables et isolables (**3-4**, *Figure 19*) ont été découverts il y a vingt-cinq ans par Arduengo et ses collègues.⁸² Ces composés chimiques sont rapidement devenus

des réactifs de premier ordre en organocatalyse et les carbènes préparés à partir de précurseurs azolium à 5 membres (**3-5**, **3-6**, **3-7**, *Figure 19*) ont dominé depuis.

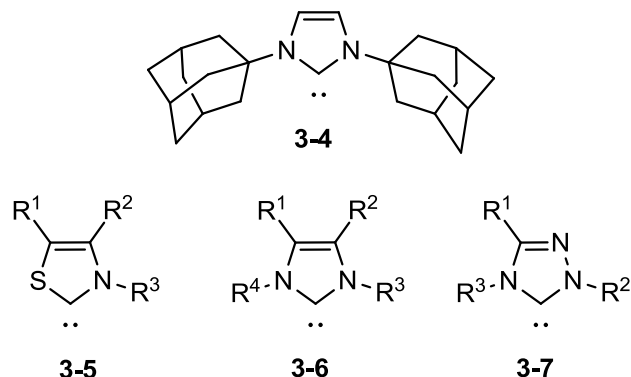
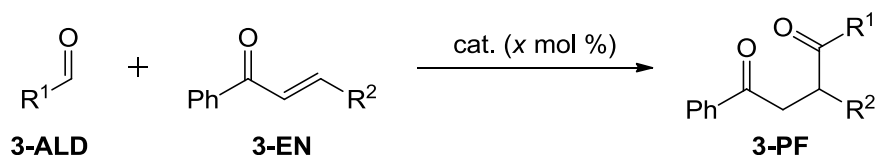


Figure 19. Premier carbène isolé (**3-4**) et carbènes dominant le domaine (**3-5**, **3-6**, **3-7**).

Cette prédominance peut s'expliquer par le fait que les deux azotes présents en alpha du carbène influencent beaucoup les différentes propriétés des NHCs, ils contribuent à fournir une densité électronique d'environ 30% à l'orbitale p vide du carbène.⁸³ D'après les travaux de Wanzlick, ces deux azotes ont un effet inductif attracteur qui participe à l'abaissement du niveau énergétique de l'orbitale s et à l'augmentation du niveau énergétique de l'orbitale p vide par leur effet π -donneur.⁸⁴ Il s'agit donc d'un cas typique de carbène singulet.⁸⁵

Lorsqu'ils sont libres, ces carbènes sont d'une grande valeur pour les chimistes de synthèse en raison de la nucléophilie du centre carbène qui leur confère un profil de réactivité unique. Outre leur emploi dans les réactions d'umpolung d'aldéhydes,⁸⁶ l'utilisation des NHCs a été étendue aux réactions d'umpolung pour des aldéhydes α -fonctionnalisés⁸⁷ et des oléfines activées.⁸⁸ Ils permettent alors de convertir un centre électrophile en centre nucléophile. De plus, la possibilité de modification de l'environnement stérique et électronique des hétéroatomes stabilisant le centre réactif permet de générer des espèces réactives *in situ*, parmi lesquelles on peut citer les énolates azolium, les ions acyl azolium et l'intermédiaire de Breslow (*Figure 20*). Cet intermédiaire intervient notamment dans la réaction intermoléculaire de Setter et la réaction de condensation de benzoïne (*Schéma 25*), toutes deux étudiées dans ce chapitre.

Réaction de Stetter :



Condensation de benzoïne :

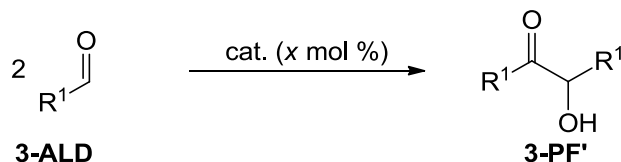


Schéma 25.

Par ailleurs, la dépendance aux effets stériques et électroniques, ainsi que les difficultés rencontrées avec les NHCs, notamment les réactions avec des aldéhydes riches en électrons, ont amené certains chimistes à imaginer de nouveaux catalyseurs.⁸⁹

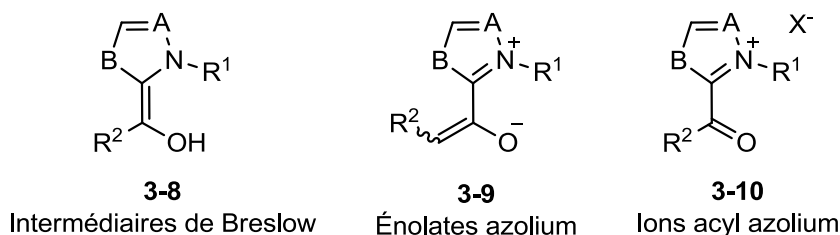


Figure 20. Espèces réactives générées *in situ*.

Depuis le début des années 1970, de nombreuses études sur la synthèse et les propriétés des ions cyclopropénium amino-substitués ont été réalisées⁹⁰ et c'est durant cette période que le motif bis(amino)cyclopropénium (BAC) a d'abord été étudié.⁹¹ Cependant, ce n'est que plus récemment que des applications de ces structures uniques sont apparues. En 2006, le groupe du professeur Bertrand s'est intéressé à ce motif et a réussi à caractériser, par cristallographie par diffraction des rayons-X, le bis(diisopropylamino)cyclopropénylidène libre (**3-13**, *Figure 21*) dérivé du sel correspondant (**3-11**).⁹² Ce carbène a montré une très bonne stabilité thermique ; les azotes électro-donneurs situés sur le noyau cyclopropénium ainsi que son caractère π -aromatique donnent accès à un état singulet et l'encombrement stérique des groupements *iso*-propyle peuvent expliquer cette stabilité.⁹³

Entre 2006 et 2013, il est fait mention, dans la littérature, d'une seule réaction employant un BAC comme organocatalyseur. En effet, en 2007, le groupe du professeur Tamm a utilisé un cyclopropénylidène

encombré chiral (**3-14**, *Figure 21*) afin de convertir un aldéhyde en benzoïne, mais avec un faible excès énantiomérique et sans rendement ni détails sur les conditions de réaction.⁹⁴

Il aura donc fallu attendre 2013 et les travaux du professeur Michel Gravel pour que les BACs reviennent sur le devant de la scène synthétique.

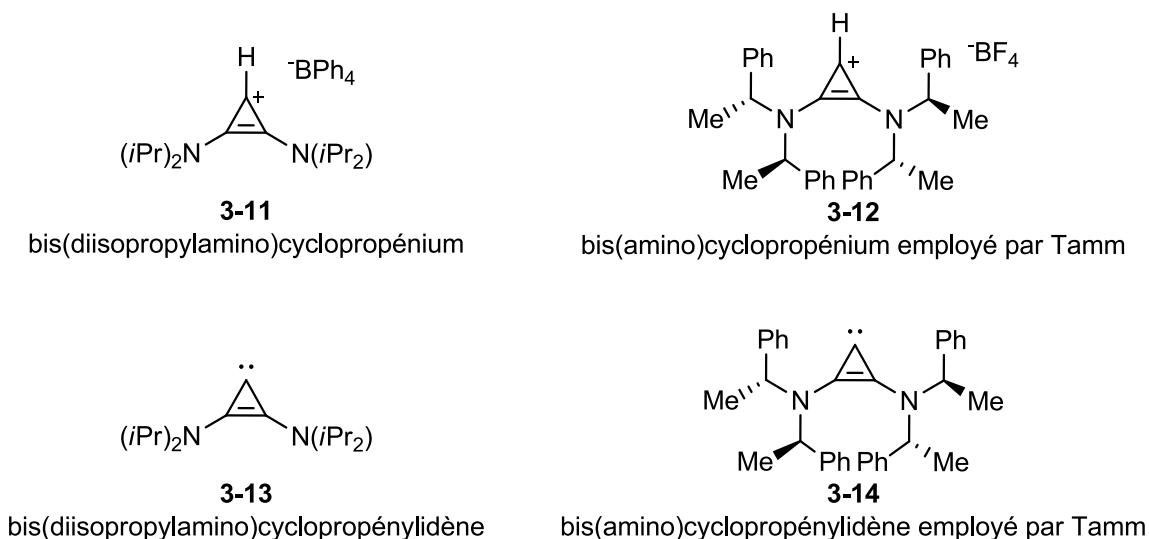


Figure 21. Sels et leurs carbènes correspondants étudiés entre 2006 et 2013.

3.1.2 Les travaux du professeur Michel Gravel⁹⁵

Dans un premier temps, le groupe du professeur Gravel s'est intéressé à l'impact de l'encombrement stérique sur la réactivité de carbènes contenant le motif bis(amino)cyclopropène. Pour cela, ils ont synthétisé les précatalyseurs **3-16** et **3-17** (*Schéma 26*) selon les procédures suivantes :

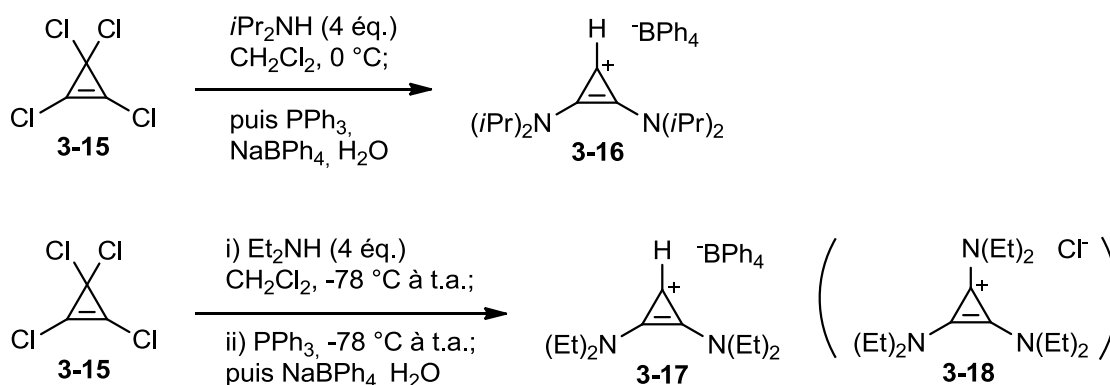
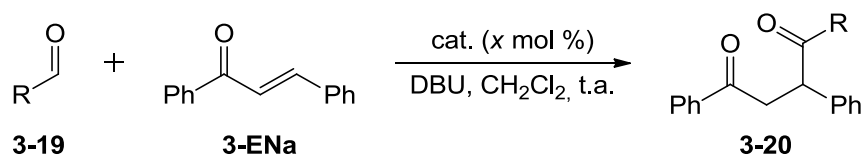


Schéma 26.

Ils ont ensuite testé les propriétés catalytiques de ces deux composés grâce à la réaction intermoléculaire de Stetter, en faisant réagir différents aldéhydes **3-19** avec la *trans*-chalcone **3-ENa** (*Tableau 5*). Les

rendements obtenus ont permis de mettre en évidence la grande différence de réactivité entre **3-16** et **3-17** (entrées 1 à 3, *Tableau 5*) ce qui souligne l'importance de l'encombrement stérique et du degré de liberté des précatalyseurs comportant le motif BAC.

Tableau 5. Réaction de Stetter pour les précatalyseurs **3-16** et **3-17**.



Entrée	R	Précatalyseur	Charge de précatalyseur (x)	Rendements [%] ^{a)}
1	<i>p</i> -CO ₂ MeC ₆ H ₄	3-16	10	<10 ^{b)}
2	<i>p</i> -CO ₂ MeC ₆ H ₄	3-16	30	24
3	<i>p</i> -CO ₂ MeC ₆ H ₄	3-17	10	98
4	2-furfuryl	3-17	10	99
5	<i>m</i> -MeOC ₆ H ₄	3-17	10	72
6	C ₆ H ₅	3-17	20	65

a) rendement du produit pur isolé. b) produit non isolé.

Le groupe du professeur Gravel a donc choisi le précatalyseur **3-17** afin d'effectuer la réaction de Stetter⁹⁶ mais cette fois-ci en comparant ses propriétés réactives avec celles de carbènes *N*-hétérocycliques plus classiques.

La première réaction effectuée a été celle du *p*-méthoxybenzaldéhyde (**3-ALDa**) avec la *trans*-chalcone (**3-ENa**), en présence d'un sel de bis(amino)cyclopropénium (**3-17**), d'un sel de thiazolium (**3-21**) ou d'un sel de triazolium (**3-22**) (*Schéma 27*). Les résultats ont montré la capacité du BAC à catalyser la réaction efficacement, menant au produit **3-PFa** dans un bon rendement, tandis que les NHCs utilisés ont donné des rendements faibles. Cependant, cela n'est pas très surprenant car l'utilisation d'aldéhydes riches en électrons représente un défi synthétique connu dans le cas des processus chimiques catalysés par ces deux derniers composés.⁸⁹ De plus, les NHCs ont mené à l'obtention du produit de condensation de benzoïne, ce qui n'a pas été le cas pour la réaction avec le BAC.

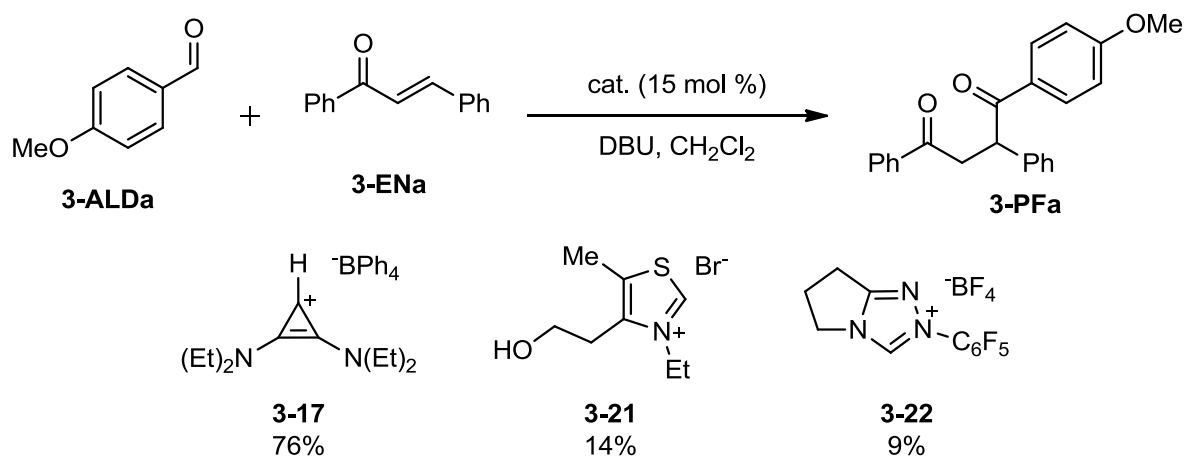


Schéma 27.

La réaction de Stetter entre le *p*-formylbenzoate de méthyle (**3-ALDb**) et une cétone β-alkyl substituée **3-ENb** est également un défi en chimie organique mais il a pu être surmonté grâce à l'utilisation du précatalyseur **3-17** qui a permis d'obtenir le produit désiré **3-PFb** avec un rendement de 96% (Schéma 28). Au contraire, le même processus catalysé par **3-21** ou **3-22** n'a donné qu'une conversion lente et incomplète vers le produit de Stetter avec, encore une fois, l'observation du produit de condensation de benzoïne (73% dans le cas du sel de triazolium **3-22**).

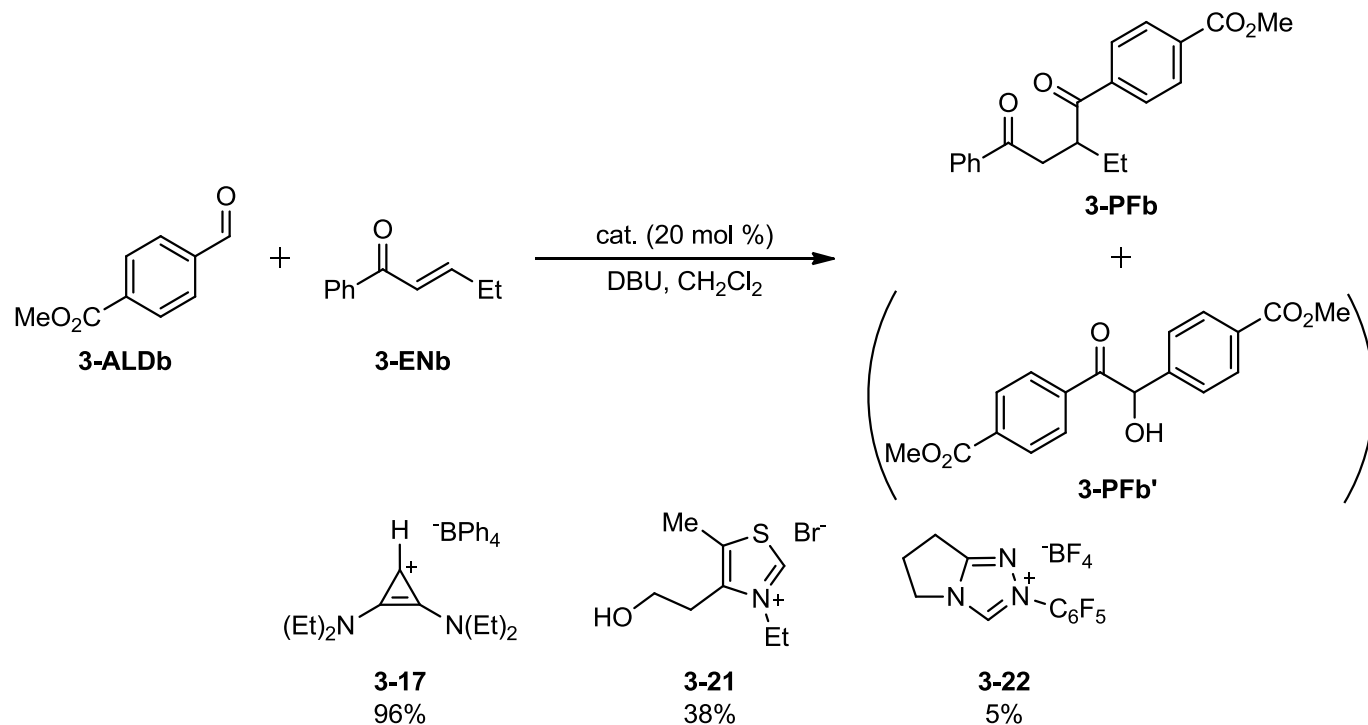
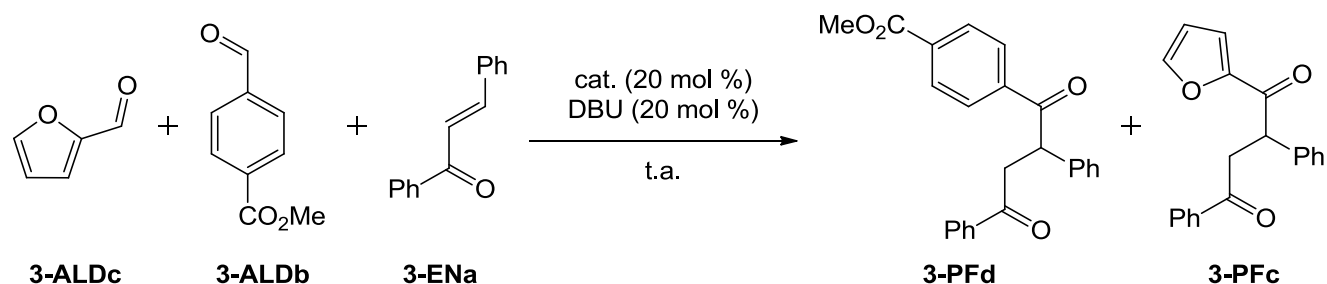


Schéma 28.

Ces deux réactions ont permis de mettre en évidence la grande différence de réactivité entre le carbène dérivé du sel de bis(amino)cyclopropénium et ceux dérivés des sels de thiazolium et triazolium. La suite des travaux du professeur Gravel a porté sur la sélectivité des différents catalyseurs et notamment sur la susceptibilité à l'encombrement stérique du BAC. En effet, la réactivité des NHCs comportant les motifs thiazolium ou triazolium est connue pour être fortement influencée par la taille des aldéhydes⁹⁷ ; le grand degré de liberté du centre carbène du BAC pourrait le rendre moins sensible aux facteurs stériques. Afin de vérifier cette hypothèse, les précatalyseurs et la *trans*-chalcone **3-ENa** ont été mis en présence de deux aldéhydes, le *p*-formylbenzoate de méthyle (**3-ALDb**) et le furfural (**3-ALDc**) (Tableau 6). Les réactions avec les NHCs ont mené au produit le moins encombré **3-PFc** tandis que le BAC a permis de catalyser la réaction pour l'aldéhyde le plus encombré et le moins riche en électrons. Cette expérience a mis en évidence la grande différence de sélectivité qui peut exister entre ces deux familles de catalyseurs, avec une inversion de sélectivité totale entre le cyclopropénylidène et le triazolylidène.

Tableau 6. Réactions de compétition entre deux aldéhydes.



Entrée	Précatalyseur	Ratio des produits 3-PFd/3-PFc	Rendements combinés [%]
1	3-17	85:15	99
2	3-22	37:63	80
3	3-23	12:88	85

Les variations de réactivité et de sélectivité entre le BAC et les NHCs sont prometteuses pour le domaine de l'organocatalyse et dans le but de rationaliser et d'expliquer les résultats, le professeur Gravel s'est tourné vers la chimie computationnelle. Les NHCs ont grandement été étudiés en chimie computationnelle. La plupart des études portent sur la chimio- et la stéréosélectivité de réactions catalysées par les NHCs⁹⁸ De nombreuses publications traitent également de l'étude de mécanismes réactionnels⁹⁹ dont la cycloaddition [4+2],¹⁰⁰ les réactions de condensation de benzoïne et de Stetter,¹⁰¹ la transestérification¹⁰² ou encore l'oxydation d'aldéhydes α,β -insaturés.¹⁰³ Cependant, à notre

connaissance, aucune étude mécanistique poussée n'a été réalisée sur les BACs ni sur la comparaison de ceux-ci avec les NHCs.

3.2. Présentation de la collaboration

Dans le cadre de cette collaboration, deux mécanismes réactionnels ont été étudiés, le premier étant celui de la réaction intermoléculaire de Stetter (*Schéma 29*). Dans cette réaction, le carbène **3-CAT** formé réagit avec l'aldéhyde pour former l'intermédiaire de Breslow **3-CAT-IB** qui attaque ensuite l'énone **3-EN**, en passant par un état de transition **3-CAT-ET1**, pour donner un énolate **3-CAT-INT1**. Une fois la liaison carbone-carbone formée, l'intermédiaire obtenu subit un transfert de proton afin de former l'alcoolate **3-CAT-INT2** qui mène à l'expulsion du catalyseur, **3-CAT-ET2**, pour générer le produit désiré de Stetter **3-PF**, comportant le motif 1,4-dicétone.

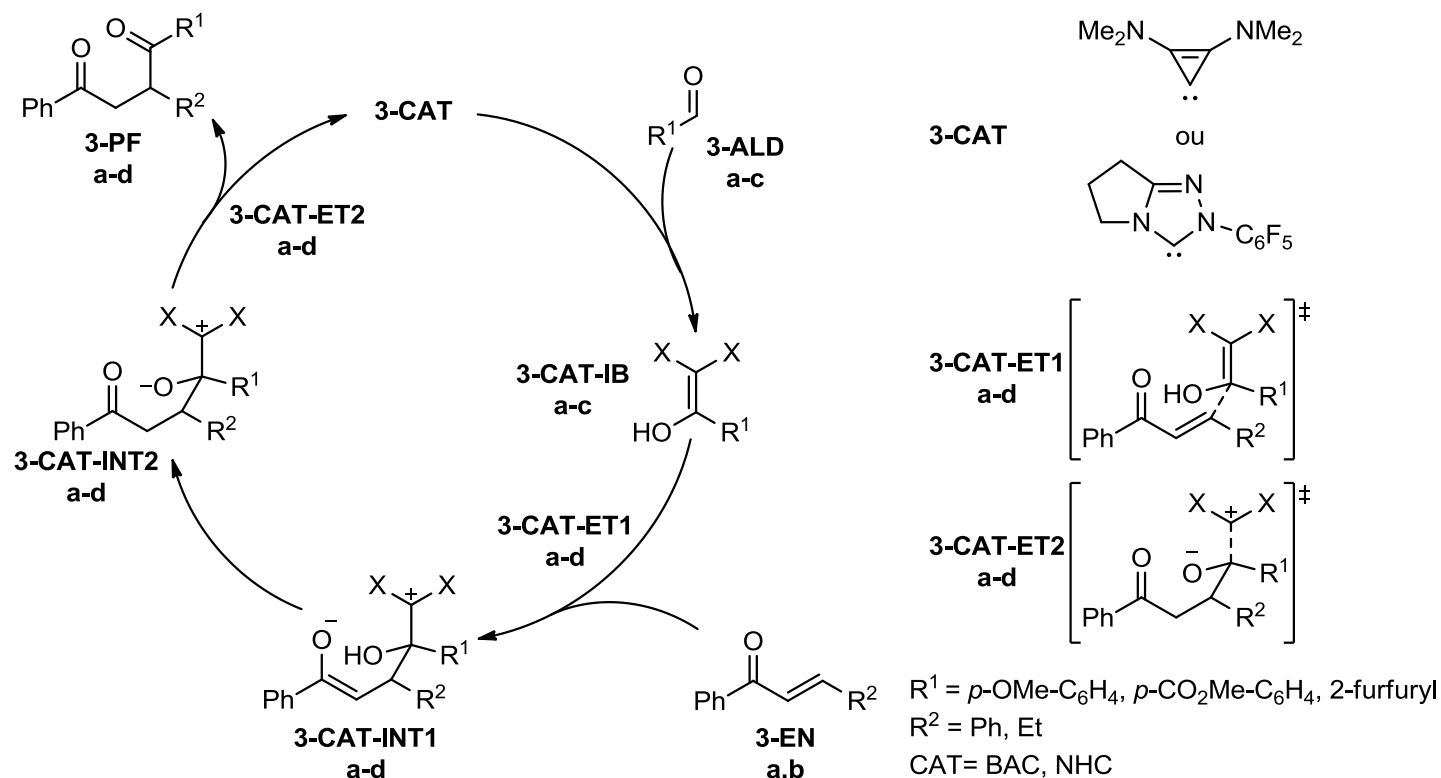


Schéma 29.

De plus lors de la réaction de Stetter, il peut également se produire une réaction de condensation de benzoïne. La formation de ce produit passe par un mécanisme similaire à celui présenté précédemment. Le carbène réagit avec l'aldéhyde **3-ALD** pour former l'intermédiaire de Breslow **3-CAT-IB** ; celui-ci, au lieu d'attaquer l'énone, attaque un deuxième aldéhyde pour former le lien carbone-carbone **3-CAT-**

INT1'. Cette étape est suivie par un transfert de proton **3-CAT-INT2'** menant à l'obtention du produit de condensation de benzoïne **3-PF'** et la régénération du catalyseur (*Schéma 30*).

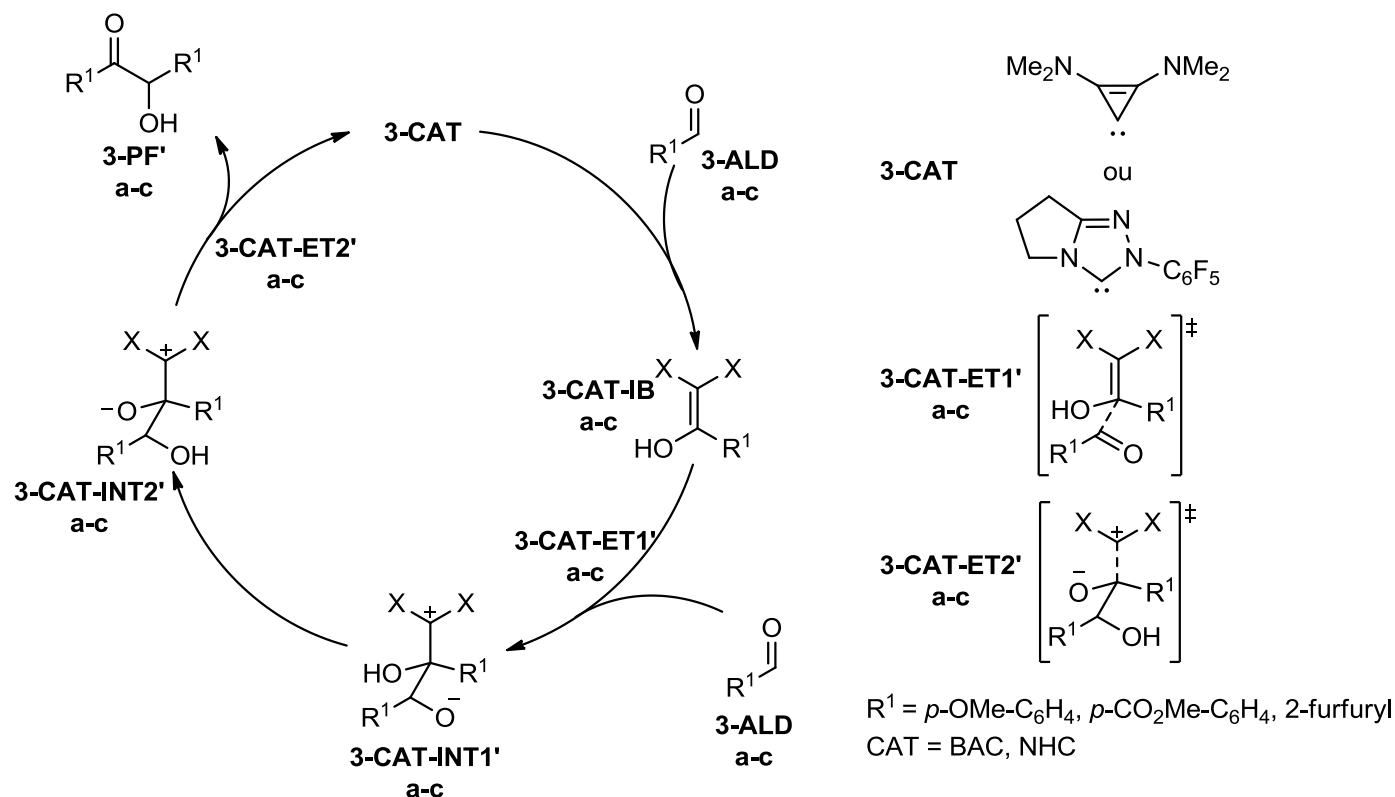


Schéma 30.

Pour ces deux réactions, nous nous sommes concentrés sur l'étude des mécanismes impliquant le bis(amino)cyclopropénylidène (dérivé de **3-17**) et le triazolylidène (dérivé de **3-23**) car ce sont les deux catalyseurs qui, expérimentalement, montrent les plus grandes différences de réactivité et de sélectivité.

3.3. Détails computationnels

Afin d'être les plus cohérents possible avec les données expérimentales, nous avons étudié les mêmes aldéhydes et énone. La seule différence structurale a été le changement des groupements éthyles pour des groupements méthyles sur le bis(amino)cyclopropénylidène afin de diminuer le nombre de rotamères possibles lors des optimisations de géométries ; nous avons supposé que cela n'a pas d'influence majeure sur le comportement du catalyseur.

Dans un premier temps, toutes les géométries ont été optimisées en utilisant le niveau de théorie M06-2X/6-31+G(d,p)¹¹ avec le modèle de solvation implicite SMD¹⁰⁴ pour le dichlorométhane. Nous avons effectué une recherche conformationnelle systématique pour les intermédiaires de Breslow, les états de transition correspondant à la formation du lien carbone-carbone ainsi que pour les intermédiaires subséquents. Comme dans le cas de l'iode hypervalent, les états de transition ont été trouvés grâce à des optimisations contraintes suivies d'un scan du lien d'intérêt et d'une optimisation non-contrainte. Des calculs de fréquences vibratoires ont ensuite été effectués pour s'assurer que les structures obtenues étaient bien des minima locaux ou des points de selles. De plus, ces calculs nous ont fourni des corrections thermodynamiques ce qui nous a ensuite permis de tracer des diagrammes d'énergie libre. Une fois les structures les plus basses en énergie trouvées, nous avons effectué les mêmes calculs mais en ajoutant un terme correspondant à la correction de Grimme¹⁰⁵ afin de mieux prendre en compte les forces de dispersion de London.

Comme mentionné dans l'introduction générale, nous avons également ajouté une correction de phase condensée à nos valeurs, de 1.89 kcal/mol.²¹ Cela a permis de maximiser la validité des énergies des intermédiaires, des états de transition ainsi que des produits finaux et donc d'avoir des diagrammes un peu plus réalistes, notamment dans le cas de la condensation de benzoïne qui, sans ces corrections, se trouverait être une réaction endergonique.

3.5. Étude de la réactivité des deux catalyseurs

Il a été démontré expérimentalement que la réaction de Stetter est sous contrôle cinétique, c'est pourquoi, dans le cas des états de transition, il était important d'explorer toutes les géométries possibles afin de trouver les structures menant aux barrières d'activation les plus petites. Dans un premier temps nous nous sommes concentrés sur l'étude de la réactivité des deux catalyseurs afin d'investiguer et isoler les caractéristiques uniques de chacun.

Tel qu'indiqué précédemment, les calculs réalisés nous ont permis de tracer les diagrammes d'énergie libres, incluant les différents états de transition et intermédiaires (traits pleins sur les diagrammes). Pour certaines étapes, nous avons pris la décision de ne pas calculer les barrières d'activation reliant deux intermédiaires (tirets joignant deux intermédiaires sur les diagrammes) car celles-ci ont été supposées non déterminantes dans le cycle catalytique.

3.5.1. Comparaison des chemins réactionnels pour le BAC

D'un point de vue global, le chemin réactionnel pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde et la *trans*-chalcone (a, en rouge sur la *Figure 23*) est plus haut en énergie que celui pour le *p*-formylbenzoate de méthyle et l'énone alkyl-substituée (b, en bleu sur la *Figure 23*). Cependant, une analyse plus approfondie du diagramme d'énergie libre des deux réactions rend compte de certaines similitudes et différences. En effet, d'un point de vue thermodynamique, les intermédiaires de Breslow (**3-BAC-IB**) présentent des stabilités très différentes avec un écart énergétique de 7.1 kcal/mol. Dans le cas du *p*-formylbenzoate de méthyle, l'effet attracteur du groupement CO₂Me appauvrit le carbone électrophile qui est donc stabilisé par l'attaque du carbène, ce qui explique que le processus de formation de **3-BAC-IBb** est exergonique. Néanmoins, si ces intermédiaires présentent des stabilités différentes, leurs réactivités sont très similaires pour la formation du lien carbone-carbone.

Dans le cas du *p*-méthoxybenzaldéhyde, la barrière d'activation pour l'état de transition **3-BAC-ET1a** est de 8.1 kcal/mol et dans le cas du deuxième aldéhyde, l'énergie d'activation est de 8.3 kcal/mol ; la taille du BAC permet à la réaction de se faire assez facilement. Si les deux premiers intermédiaires présentent des stabilités différentes, la suite du chemin réactionnel suit la même tendance avec un transfert de proton menant à deux intermédiaires alcoolates **3-BAC-INT2** à des niveaux d'énergie proches et assez stables. Il n'est pas vraiment surprenant que **3-BAC-INT1** soit plus stable que **3-BAC-INT2**, dans les deux cas, car l'énolate présente une délocalisation plus importante que l'alcoolate.

Nous n'avons pas calculé la barrière d'activation de cette étape car l'échange de proton est supposé facile et non déterminant pour l'ensemble de la réaction. On pourrait également envisager la formation d'un intermédiaire énol **3-BAC-INT3** (*Figure 22*). Cependant, il serait plus haut en énergie que **3-BAC-INT2** car la forme énol est moins stable que la forme cétone. C'est pour cette raison que nous n'avons pas effectué de calculs en relation avec la formation d'un tel intermédiaire.

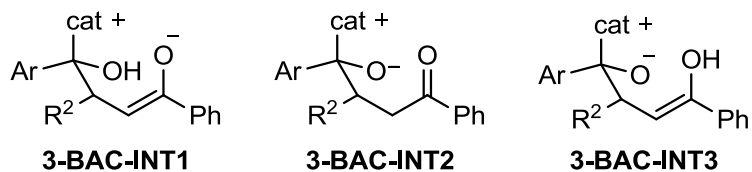


Figure 22. Les différents intermédiaires envisagés.

La dernière étape menant au produit de la réaction de Stetter consiste en l'expulsion du catalyseur. On remarque que cette étape est beaucoup plus difficile que la formation du lien carbone-carbone, avec une barrière d'activation de 16.1 kcal/mol dans un cas et 16.5 kcal/mol, ce qui en fait l'étape déterminante du

cycle catalytique. Cela provient probablement du faible encombrement stérique du BAC et donc des intermédiaires, ce qui leurs donne une certaine stabilité et rend le bris du lien lors de la dernière étape difficile. Les deux produits finaux obtenus sont très stables avec un écart d'énergie de 1.9 kcal/mol, le produit **3-PFa** provenant du *p*-méthoxybenzaldéhyde étant le plus haut en énergie entre les deux.

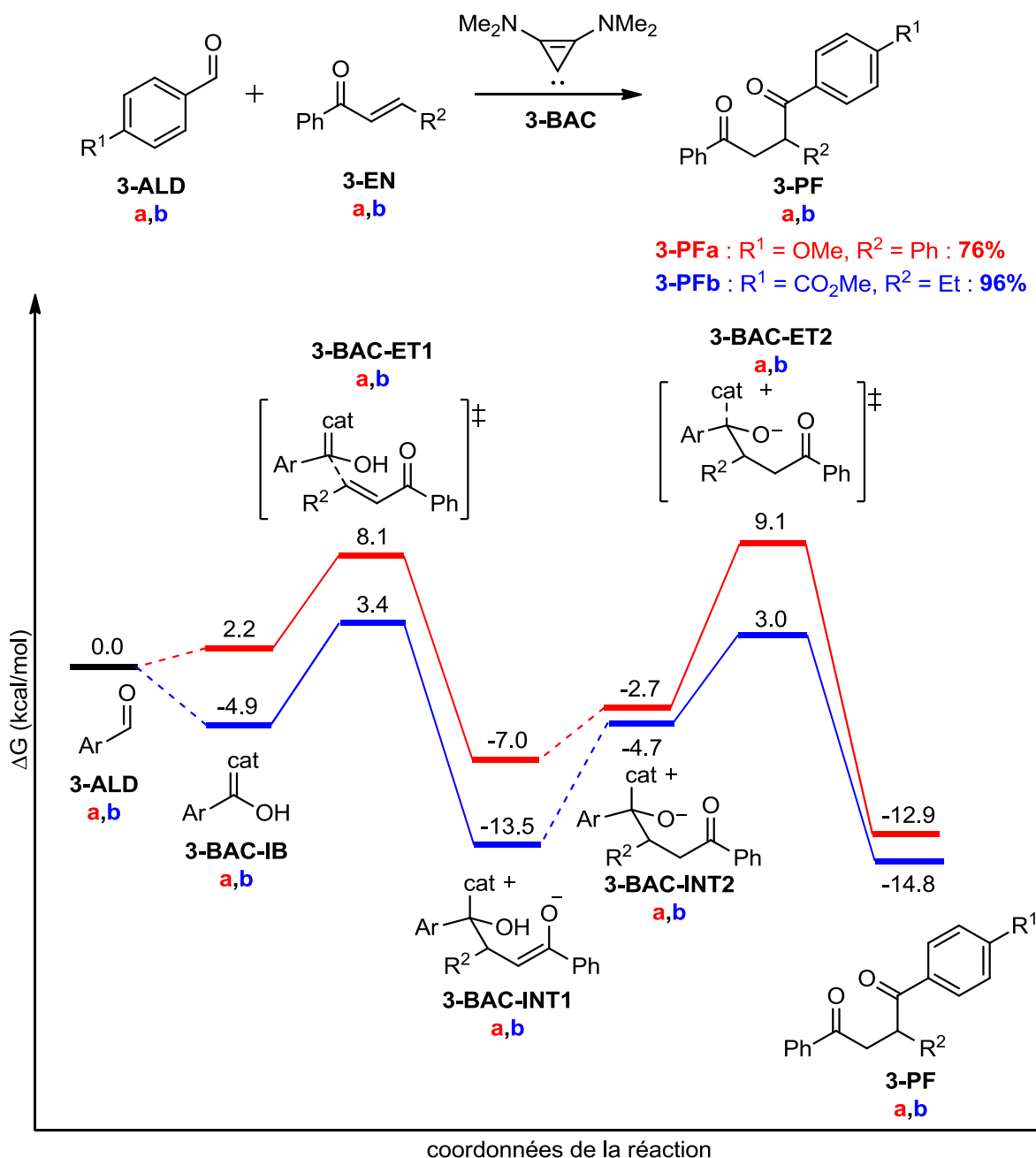


Figure 23. Diagramme d'énergie libre de la comparaison des deux aldéhydes pour le BAC.

3.5.2. Comparaison des chemins réactionnels pour le NHC

Dans un deuxième temps, il est également possible de comparer les deux réactions mais dans le cas du NHC (*Figure 24*). Là encore, les intermédiaires de Breslow présentent des stabilités différentes, avec une différence d'énergie de 3.7 kcal/mol et la formation de **3-NHC-IBb** est également exergonique. L'écart énergétique est moins grand dans le cas du BAC probablement du fait de la taille du catalyseur et de l'encombrement du centre réactif.

La formation du lien C-C qui suit nécessite une énergie d'activation assez élevée, 16.8 kcal/mol dans le cas du *p*-méthoxybenzaldéhyde et 14.6 kcal/mol dans le cas du deuxième aldéhyde. Ces barrières d'activation s'expliquent par la taille du catalyseur et l'encombrement du centre réactif. De plus, dans le cas de la *trans*-chalcone, la présence du groupement phényle augmente la densité électronique sur le carbone électrophile ce qui augmente légèrement l'énergie d'activation par rapport au groupement éthyle, plus petit et plus flexible.

Les deux intermédiaires énoles **3-NHC-INT1** obtenus sont assez peu stables du fait de l'encombrement stérique mais également, pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde, de l'effet mésomère des groupements OMe et phényle. Par la suite, le transfert de proton est facile et ne provoque pas une très forte déstabilisation des intermédiaires **3-NHC-INT2**. L'expulsion du catalyseur qui suit est assez facile avec une barrière énergétique de 10.2 kcal/mol pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde et une énergie d'activation de 6.0 kcal/mol pour l'autre aldéhyde ; la facilité de cette étape s'explique par la décompression stérique engendrée au niveau du carbone quaternaire. La formation du lien carbone-carbone, correspondant au premier état de transition **3-NHC-ET1**, est donc l'étape déterminante du cycle catalytique pour le NHC étudié.

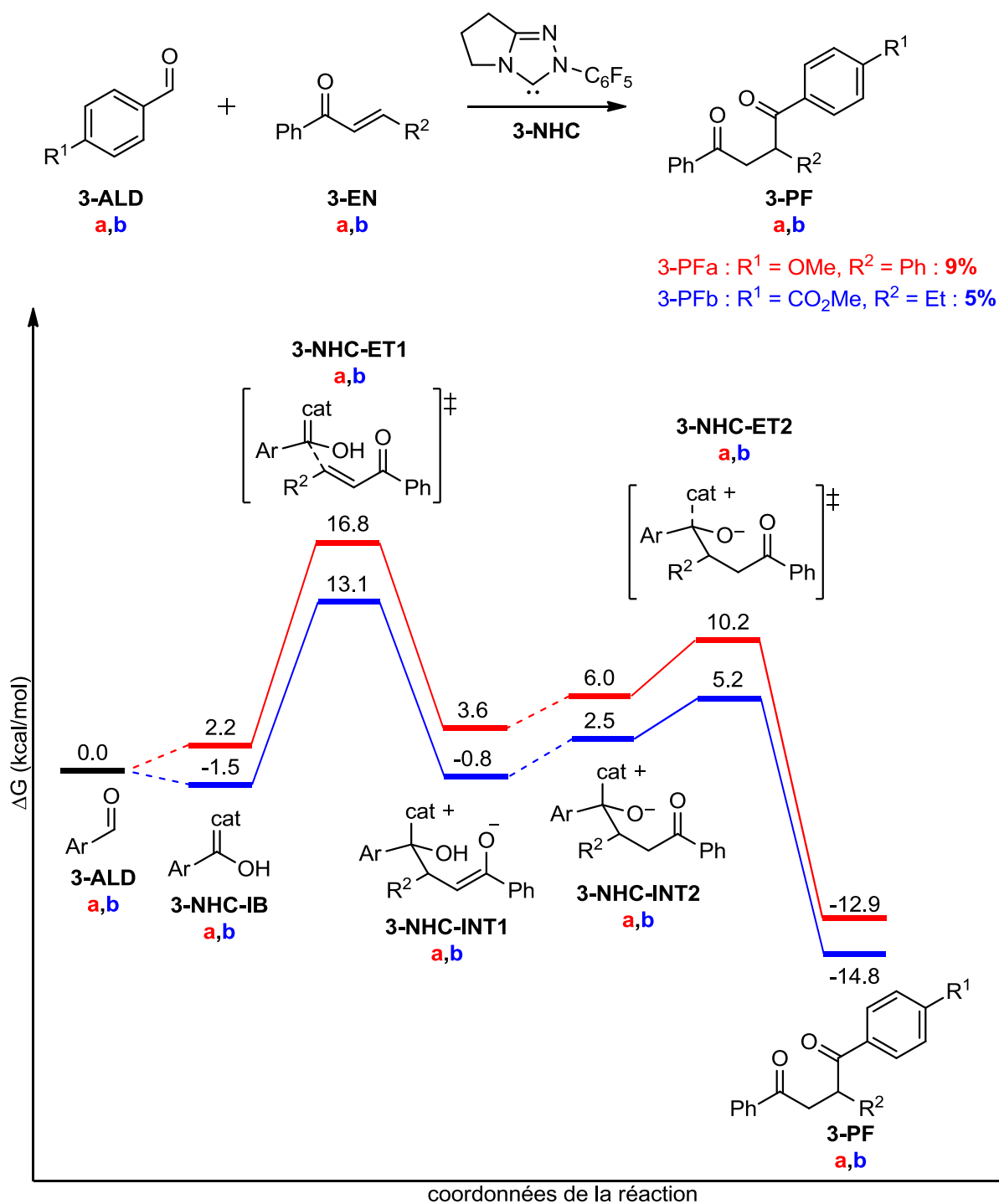


Figure 24. Diagramme d'énergie libre de la comparaison des deux aldéhydes pour le NHC.

3.5.4. Conclusions sur la réactivité

L'obtention des diagrammes d'énergie libre a permis une étude assez approfondie des chemins réactionnels pour les réactions intermoléculaires de Stetter impliquant le *p*-méthoxybenzaldéhyde ou le *p*-formylbenzoate de méthyle, en présence du BAC ou du NHC. Nous avons pu distinguer différents

aspects qui se dégagent des diagrammes. Tout d'abord, la formation de l'intermédiaire de Breslow montre des propriétés thermodynamiques similaires dans le cas de l'aldéhyde le plus riche en électrons, pour les deux catalyseurs, avec une énergie identique. Dans le cas du *p*-formylbenzoate de méthyle, ces intermédiaires ont exhibé des stabilités différentes malgré le fait qu'ils sont tous les deux plus stables que le produit de départ. Dans le cas du BAC, sa petite taille et le faible encombrement autour du centre carbène lui permettent de réagir avec un aldéhyde même encombré tandis que le NHC a un peu plus de difficulté à réagir avec le *p*-formylbenzoate de méthyle. En effet, dans le cas d'un noyau riche en électrons, on peut penser que le groupement perfluorophényle présente un empilement π plus efficace que dans le cas d'un noyau plus pauvre en électrons, ce qui semble être le cas ici avec une distance entre les noyaux aromatiques plus petite pour **3-NHC-IBa** (Figure 25).

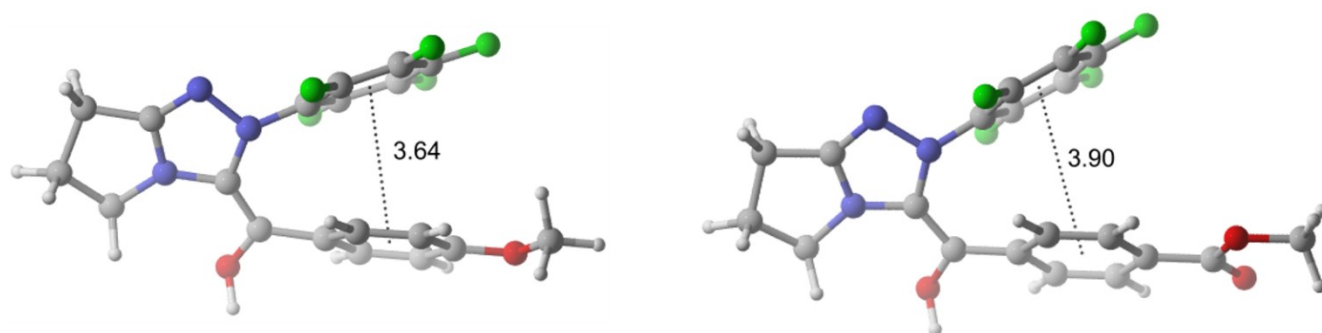


Figure 25. Intermédiaires **3-NHC-IBa** et **3-NHC-IBb**.

La formation de l'intermédiaire de Breslow est suivie de l'attaque du carbone nucléophile sur un accepteur de Michael. La création de la liaison entre les deux carbones passe par un état de transition dont l'énergie présente de grandes différences selon le catalyseur employé. En effet, pour les BAC, cette étape est facile tandis que pour le second catalyseur, il s'agit de l'étape déterminante de la réaction, avec des énergies d'activation presque deux fois plus grandes que pour le BAC. Cette grande différence de réactivité des intermédiaires de Breslow s'explique par la disparité d'encombrement stérique des deux catalyseurs. En effet, l'intermédiaire de Breslow présentant le motif NHC est très encombré. Au contraire, le BAC étant plus petit, cet intermédiaire est également plus petit ce qui lui permet de réagir assez facilement avec l'énone pour mener à la formation d'un intermédiaire énolate.

La seconde étape importante du cycle catalytique, à savoir l'expulsion du catalyseur, permet également de mettre en évidence la différence de réactivité des deux catalyseurs. Si le catalyseur est facilement expulsé dans le cas du NHC grâce à la décompression stérique autour du carbone quaternaire, elle est beaucoup plus difficile pour le chemin utilisant le BAC car les intermédiaires sont stables, ce qui en fait l'étape déterminante pour ce catalyseur. Ces résultats n'expliquent toutefois pas les faibles rendements

obtenus avec le catalyseur NHC. Le processus est énergétiquement possible, le problème pourrait provenir d'une faible stabilité du catalyseur, menant ainsi à sa désactivation rapide, diminuant ainsi l'efficacité de la réaction.

Lors de cette première partie de l'étude, nous avons remarqué une potentielle préférence géométrique lors de l'attaque de l'intermédiaire de Breslow sur l'énone. Nous avons donc exploré cette possibilité pour les deux catalyseurs et tous les aldéhydes employés.

3.4. Dépendance au catalyseur de l'état de transition

Lors de l'exploration de l'espace conformationnel, nous avons considéré les différentes positions possibles de l'**IB** par rapport à l'énone. En effet, le motif catalyseur peut être situé au-dessus de la partie carbonyle de l'accepteur de Michael, avec les substituants R^1 et R^2 « superposés » ou au-dessus du substituant R^2 , en opposition à l'oxygène. Nous avons également imaginé la possibilité de formation d'états de transition présentant un arrangement d'atomes en cycle à 5 ou à 7 membres, dépendant si l'hydrogène du groupement alcool situé sur l'**IB** est orienté vers le carbone en α du carbone électrophile de l'énone ou vers l'oxygène du carbonyle (*Figure 26*).

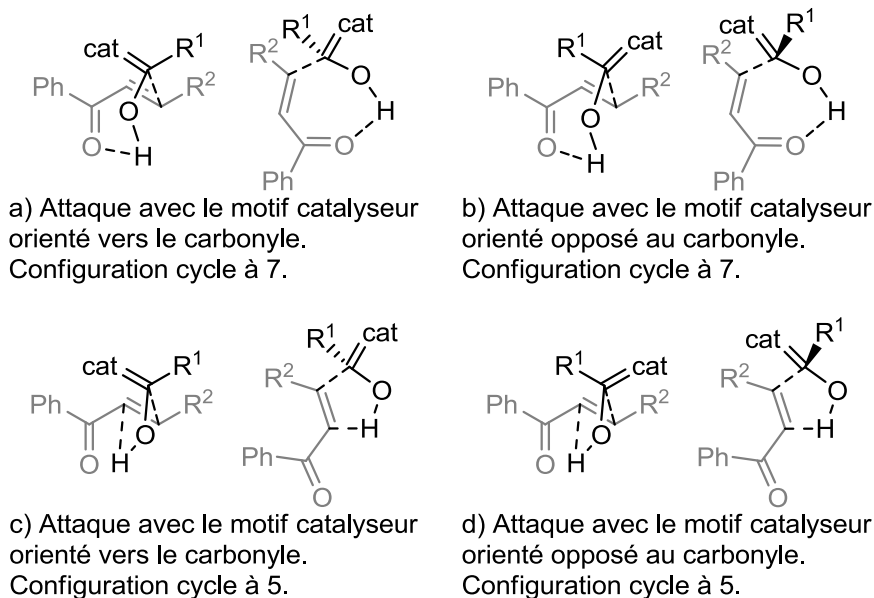


Figure 26. Les différents états de transition étudiés.

Afin d'effectuer les optimisations géométriques, nous avons contraint le lien en formation entre les deux carbones pour effectuer une première optimisation des états de transition puis nous avons réalisé une deuxième optimisation de la géométrie avec la contrainte relâchée. Dans le cas de la configuration cycle à 5, nous avons dû appliquer une contrainte entre l'hydrogène et le carbone afin d'éviter un relâchement

de la géométrie dans la forme cycle à 7. Une fois les optimisations géométriques réalisées, nous avons effectué les calculs de fréquence ; nous avons alors remarqué que tous les états de transition correspondant à la formation du lien carbone-carbone, pour les deux catalyseurs, présentaient des barrières d'activation plus petites dans le cas de géométries cycle à 7 (*Figure 26, a) et b)*). Nous proposons que cette observation est liée au fait que la configuration à 7 membres maximise la délocalisation électronique vers le carbonyle, ce qui permet de stabiliser l'état de transition par rapport à la configuration du cycle à 5 membres.

Par ailleurs, il est apparu clairement, malgré la diastéréométrie des états de transition, une dépendance au catalyseur de l'attaque de l'intermédiaire de Breslow sur l'énone. En effet, dans le cas du BAC, les **ETs** les plus bas en énergie ont tous présenté une attaque de l'**IB** avec le motif catalyseur orienté vers le groupement carbonyle (*Figure 26 a)* et *Figure 27*). Au contraire, dans le cas du NHC, les états de transition ont montré une préférence d'attaque entraînant l'orientation du substituant R¹ du même côté que l'accepteur de Michael (*Figure 26 b)* et *Figure 27*).

Cette différence de préférence d'orientation est probablement liée à l'encombrement stérique généré par le catalyseur sur l'intermédiaire de Breslow. En effet, pour l'intermédiaire de Breslow comportant le groupement NHC, la position du motif catalyseur implique une interaction de celui-ci avec le groupement phényle seulement et non la partie plus encombrée de la molécule.

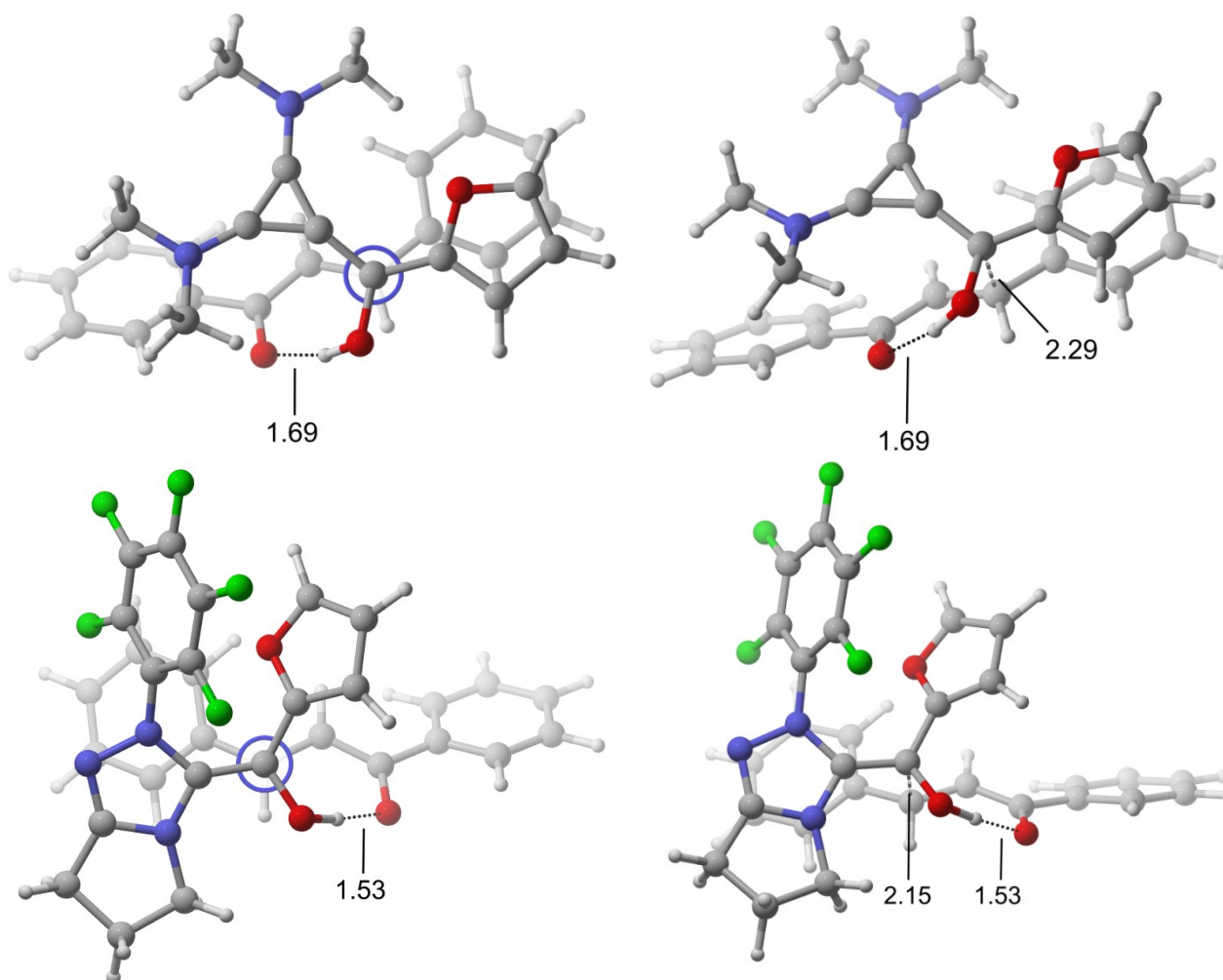


Figure 27. États de transition obtenus pour la formation du lien C-C. En haut celui pour le catalyseur BAC, en bas celui pour le NHC.

Les recherches conformationnelles ont donc permis de relever les préférences géométriques des états de transition liés à la formation de la liaison entre les deux carbones. Par la suite, nous nous sommes intéressés à la différence de sélectivité existant entre les deux catalyseurs.

3.6. Étude de la sélectivité

Il a été démontré expérimentalement (*Tableau 6*) que l'utilisation du BAC a permis d'obtenir une plus grande proportion du produit le plus encombré et le plus pauvre en électrons (85:15) tandis que le NHC a conduit majoritairement au produit le moins encombré et le plus riche en électrons (88:12). Nous avons donc effectué les mêmes types de calculs que pour l'étude de la réactivité ce qui nous a permis de comparer les chemins réactionnels mettant en compétition les aldéhydes furfural et *p*-formylbenzoate de méthyle, pour chaque catalyseur.

3.6.1. Étude de la chimiosélectivité pour le catalyseur BAC

3.6.1.1. Diagramme d'énergie

Le tracé du diagramme d'énergie libre nous permet de constater que les niveaux d'énergie sont extrêmement proches entre les deux aldéhydes (*Figure 28*). La formation des intermédiaires de Breslow suit le même comportement avec des espèces plus stables que le système de départ, celui comportant le motif *p*-formylbenzoate de méthyle étant le plus stable avec une énergie de -4.9 kcal/mol (en rouge sur la *Figure 28*). L'étape suivante passe par deux états de transition dont la différence d'énergie est de 2.2 kcal/mol et mène à des intermédiaires stables avec un écart d'énergie de 2.6 kcal/mol. Les intermédiaires qui précèdent la dernière étape sont également très proches en énergie, -5.4 kcal/mol pour le *p*-formylbenzoate de méthyle et -6.5 kcal/mol pour le motif furfural.

Pour ce qui est de l'expulsion du catalyseur, on pourrait penser que l'aldéhyde le plus encombré exhibe la barrière d'activation la plus haute. Cependant si on considère **3-BAC-INT1c** comme étant le composé le plus stable et donc la référence pour calculer les énergies d'activation correspondant à l'étape finale alors le furfural a une énergie d'activation de 17.3 kcal/mol tandis que celle du *p*-formylbenzoate de méthyle est de 15.8 kcal/mol. Il serait donc plus facile d'expulser le catalyseur dans le cas du chemin en bleu sur la *Figure 28* et ainsi de former le produit de Stetter même si celui-ci est légèrement moins stable que le produit final obtenu avec le motif furfural.

Ces résultats semblent donc aller dans le sens des observations effectuées en laboratoires, mais la grande proximité des valeurs énergétiques associée à la précision des calculs peut laisser penser que la chimiosélectivité obtenue expérimentalement (85 :15) ne serait pas autant en faveur du produit de Stetter présentant le motif *p*-formylbenzoate de méthyle. Afin de confirmer ces résultats, il est possible d'appliquer le modèle cinétique proposé par Kozuch et Shaik en 2008.¹⁰⁶

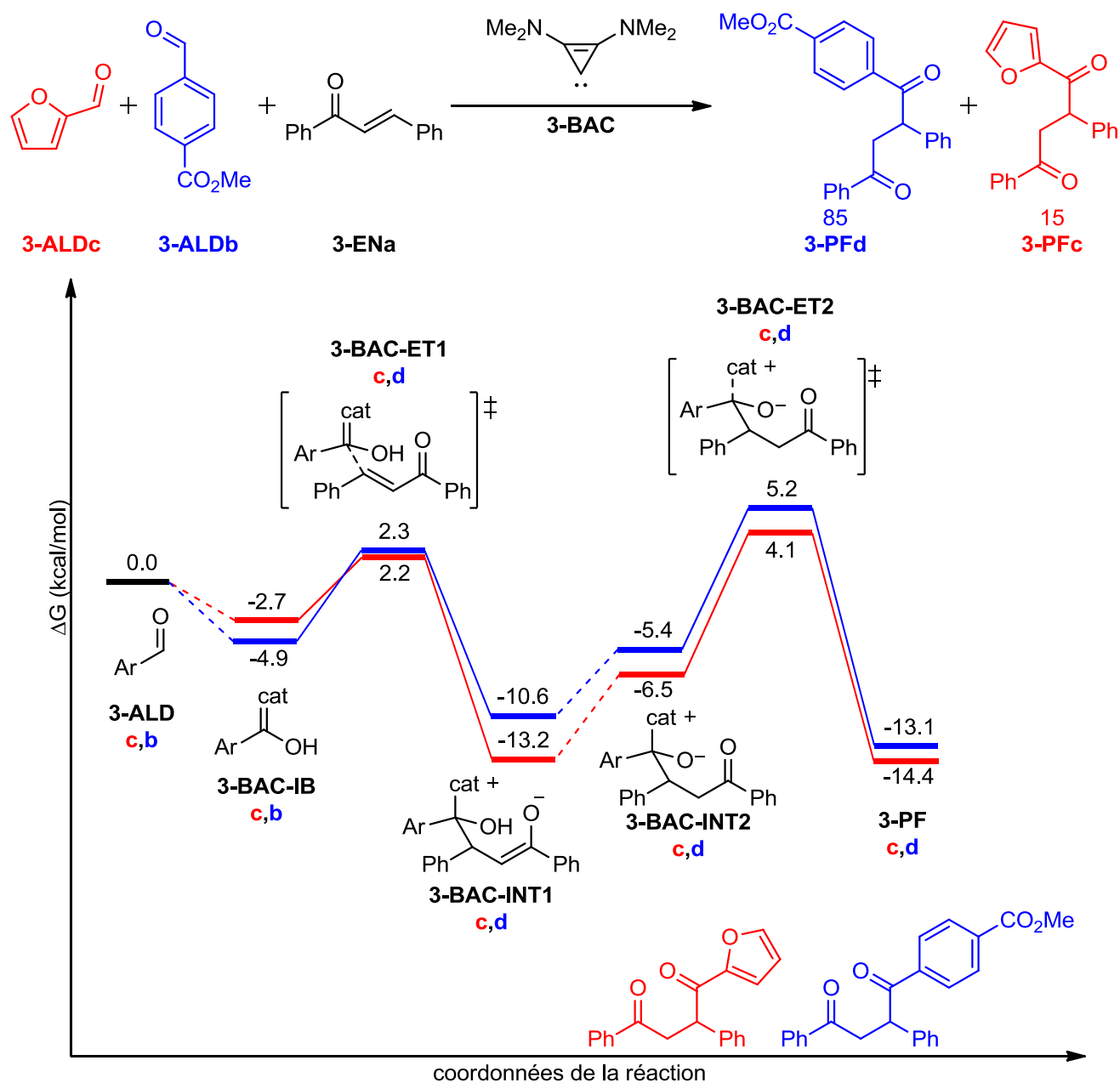


Figure 28. Diagramme d'énergie libre de la réaction de compétition entre le furfural et le *p*-formylbenzoate de méthyle, dans le cas du BAC.

3.5.1.2. Application du modèle cinétique de Kozuch et Shaik

Dans ce modèle, les auteurs s'intéressent à la fréquence de renouvellement du catalyseur (FRC) qui peut se définir comme étant le taux global net d'un cycle catalytique. La capacité d'exprimer cette fréquence en termes d'énergie des étapes du cycle permet une estimation rapide et directe de l'efficacité des processus catalytiques grâce à la chimie computationnelle. Les chercheurs proposent donc une

représentation énergétique qui permet un accès direct au calcul de la fréquence de renouvellement du catalyseur en utilisant les différents états du cycle, grâce à une équation simple :

$$FRC = \frac{e^{-\Delta G} - 1}{\sum_{i,j=1}^N e^{T_i - I_j - \delta G'_{i,j}}}, \text{ avec } \delta G'_{i,j} = \begin{cases} \Delta G & \text{si } i > j \\ 0 & \text{si } i \leq j \end{cases} \quad [3.1]$$

T_i et I_j représentent les énergies des états de transition et des intermédiaires ; ΔG correspond à l'énergie de réaction et est indépendant du catalyseur. Les différences d'énergie indiquées au dénominateur impliquent toutes les différences d'énergie possibles entre tous les états de transition et tous les intermédiaires apparaissant dans le cycle catalytique.

Par ailleurs, les chercheurs à l'origine de ce modèle proposent de parler d'états déterminants plutôt que d'étapes déterminantes dans le cas des cycles catalytiques. Ils définissent ainsi l'intermédiaire déterminant la fréquence de renouvellement (IDF) et l'état de transition déterminant cette même fréquence (TDF) ; ils précisent que ces deux états ne sont pas nécessairement consécutifs mais peuvent être séparés par plusieurs étapes.

De plus, dans le cas des réactions exothermiques, le terme $e^{-\Delta G}$ est très supérieur à 1 ce qui conduit à une simplification de l'équation [3.1] et on obtient alors :

$$FRC \approx e^{-\delta E} \quad [3.2]$$

Où δE correspond à la portée énergétique du cycle ou encore à l'énergie d'activation apparente du cycle. Cette énergie a deux expressions possibles selon que le TDF précède ou non le IDF :

$$\delta E = \begin{cases} T_i - I_j & \text{si } i > j \\ T_i - I_j + \Delta G & \text{si } i \leq j \end{cases} \quad [3.3]$$

T_i et I_j sont les énergies des états qui maximisent δE (TDF et IDF). Du fait de la présence du terme ΔG , les deux états ne sont pas nécessairement l'état de transition le plus haut en énergie ni l'intermédiaire le plus stable car dans le cas où l'état de transition précède l'intermédiaire, l'addition de l'énergie de réaction diminue δE .

Afin de déterminer de façon facile et efficace la portée énergétique du cycle, les auteurs proposent une méthode visuelle qui consiste à représenter les diagrammes de deux cycles consécutifs accolés. Ensuite, pour chaque intermédiaire, on identifie l'état de transition maximum situé à sa droite, ce qui permet de calculer δE grâce à l'équation [3.3], et ainsi de déterminer l'intermédiaire et l'état de transition déterminants pour la fréquence de renouvellement du cycle.

Dans le but de pouvoir appliquer le modèle à la réaction de sélectivité, il faut réaliser deux diagrammes ; un pour le motif furfural et le second pour le *p*-formylbenzoate de méthyle. Dans un premier temps, si on se concentre sur la réaction impliquant l'aldéhyde le plus petit, on constate que l'état de transition maximal pour tous les intermédiaires est l'état de transition T₄, correspondant à l'expulsion du catalyseur (*Figure 29*).

On remarque également que δE_4 est suffisamment petit pour ne pas avoir une grande influence sur le mécanisme et il n'est donc pas nécessaire de le calculer ; on peut alors appliquer la formule de l'équation [3.3] avec les valeurs obtenues par les calculs (*Figure 29*) et ainsi déterminer les différents δE et trouver le maximum :

$$\delta E_1 = T_4 - I_1 = 6.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\delta E_2 = T_4 - I_2 = 17.3 \text{ kcal/mol} = \delta E_{\max}$$

$$\delta E_3 = T_4 - I_3 = 10.6 \text{ kcal/mol}$$

Ces résultats montrent que l'état de transition déterminant est T₄ et l'intermédiaire déterminant est I₂, qui correspond à l'énolate, ce qui conduit à un δE_{\max} de 17.3 kcal/ mol impliquant une réaction relativement rapide.

Si on effectue le même raisonnement pour le *p*-formylbenzoate de méthyle, on constate que l'état de transition maximum est également T₄ qui correspond à l'expulsion du catalyseur (*Figure 30*). Comme dans le cas du furfural, δE_4 est suffisamment petit pour ne pas avoir une influence majeure ; l'application de l'équation [3.3] nous donne les valeurs suivantes :

$$\delta E_1 = T_4 - I_1 = 10.1 \text{ kcal/mol}$$

$$\delta E_2 = T_4 - I_2 = 15.8 \text{ kcal/mol} = \delta E_{\max}$$

$$\delta E_3 = T_4 - I_3 = 10.6 \text{ kcal/mol}$$

Grâce à ces valeurs, on constate que l'IDF est l'intermédiaire I₂, avec un δE_{\max} de 15.8 kcal/mol ce qui, d'après l'équation [3.2], donne une FRC d'un ordre de grandeur environ 4.5 fois supérieur à la FRC obtenue pour le motif furfural ce qui implique que la réaction est plus rapide pour le *p*-formylbenzoate de méthyle ; cela pourrait donc expliquer les résultats obtenus expérimentalement.

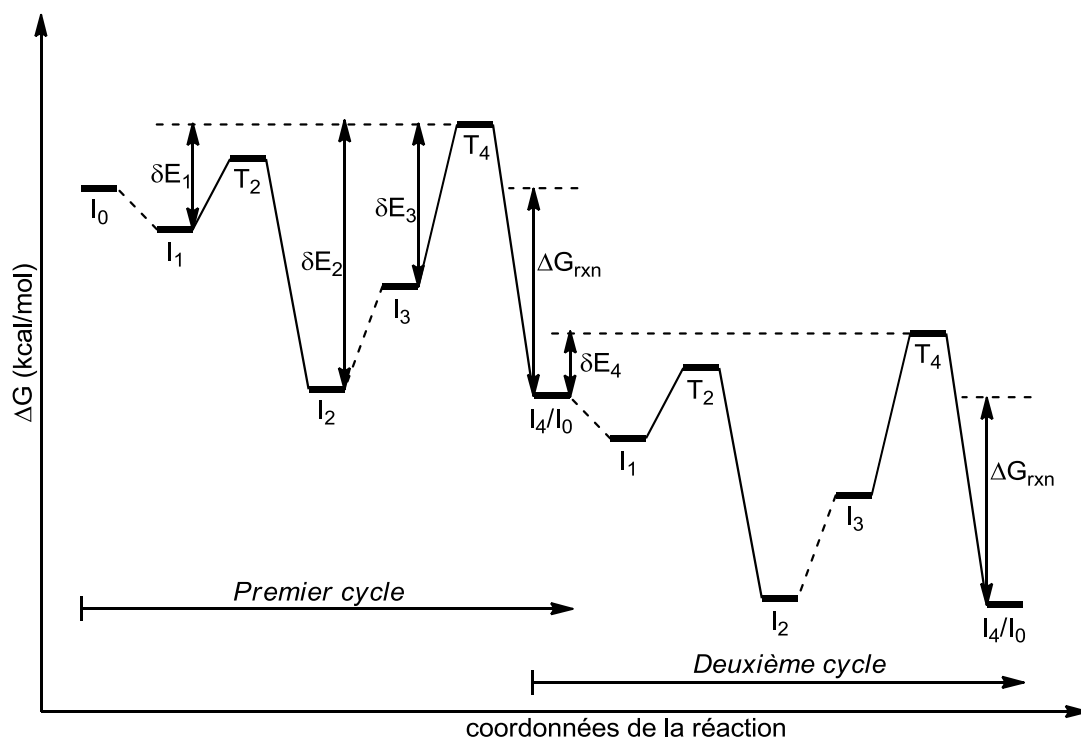


Figure 29. Application visuelle du modèle cinétique pour le furfural, dans le cas du BAC.

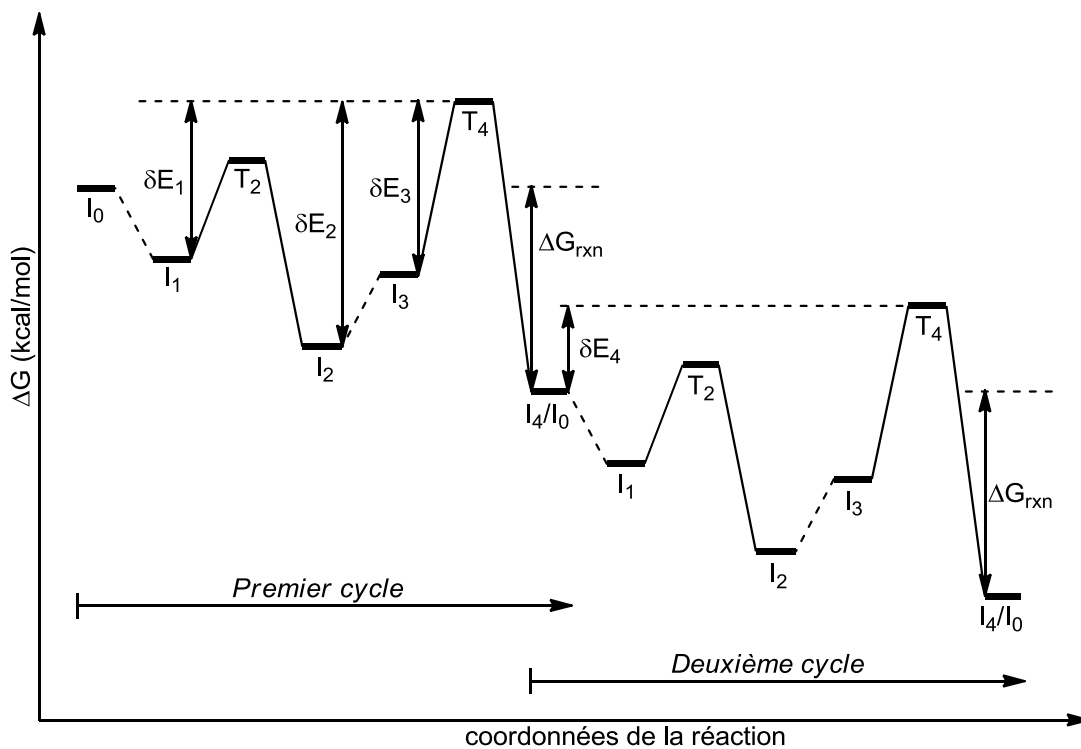


Figure 30. Application visuelle du modèle cinétique pour le *p*-formylbenzoate de méthyle, dans le cas du BAC.

3.6.2. Réaction de compétition entre deux aldéhydes, pour le catalyseur NHC

3.6.2.1. Diagramme d'énergie

Dans le cas du NHC, la première étape mène à la formation des intermédiaires de Breslow, plus stables que le système de départ pour les deux aldéhydes, le *p*-formylbenzoate de méthyle (en bleu sur la *Figure 31*) étant légèrement plus stable (0.7 kcal/mol). L'état de transition suivant est plus bas en énergie dans le cas du furfural qui présente une énergie d'activation de 12.9 kcal/mol tandis que la formation du lien C-C dans le cas de l'aldéhyde le plus encombré doit passer par une barrière énergétique de 15.4 kcal/mol. Cette différence de 2.5 kcal/mol peut s'expliquer par la différence de taille entre les deux aldéhydes, le catalyseur étant lui-même encombré stériquement, le **3-NHC-IBc** formé avec le furfural réagira plus facilement avec l'accepteur de Michael.

L'intermédiaire ainsi formé est également légèrement plus stable que les produits de départ, avec la même énergie que **3-NHC-IBc**. Ce n'est pas ce qui est observé pour le *p*-formylbenzoate de méthyle, celui-ci menant à la formation de **3-NHC-INT1d** moins stable auquel succèdent **3-NHC-INT2d** puis l'expulsion du catalyseur afin de former le produit de Stetter. Pour cet aldéhyde, l'énergie d'activation nécessaire à la dernière étape est de 8.3 kcal/mol, ce qui est légèrement plus bas que pour la formation du lien carbone-carbone et reste une étape relativement difficile à effectuer. Dans le cas du furfural, l'expulsion du catalyseur est assez rapide et facile avec un état de transition présentant une énergie de 6.4 kcal/mol. De plus, les calculs permettent de constater que le produit de Stetter obtenu est légèrement plus stable que celui étant le plus encombré (1.3 kcal/mol).

Cette différence de sélectivité s'explique principalement lors de l'étape déterminante du cycle, à savoir la formation du lien entre **3-NHC-IB** et l'énone. En effet, le NHC étudié est assez gros, et, s'il ne présente pas de difficulté pour réagir avec les aldéhydes, les intermédiaires de Breslow formés sont plus ou moins encombrés. Celui généré avec le *p*-formylbenzoate de méthyle, **3-NHC-IBb**, exhibe une gêne stérique assez importante avec la présence de deux cycles aromatiques ce qui rend la réaction avec la *trans*-chalcone **3-ENa** difficile en raison de l'encombrement relativement important des centres réactifs. Le furfural (**3-ALDc**), au contraire, est petit et n'entraînera donc pas de difficulté pour la réaction.

Les résultats obtenus avec la chimie computationnelle sont donc en accord avec les résultats observés en laboratoire. La prédominance de **3-PFc** peut donc s'expliquer simplement par une préférence cinétique lors de l'étape déterminante (i.e. formation du lien C-C), en assumant une réversibilité rapide de la formation de l'intermédiaire de Breslow.

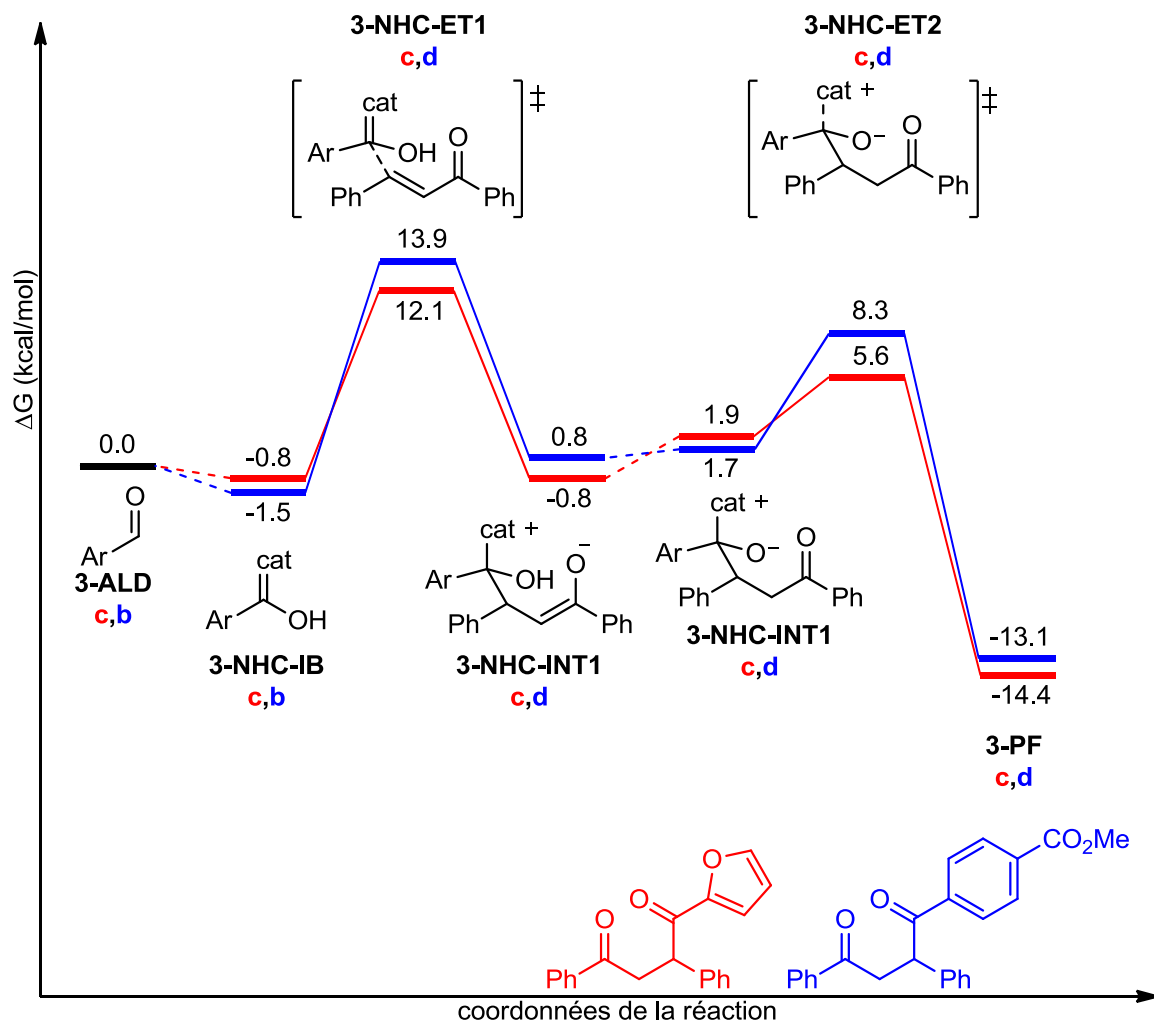
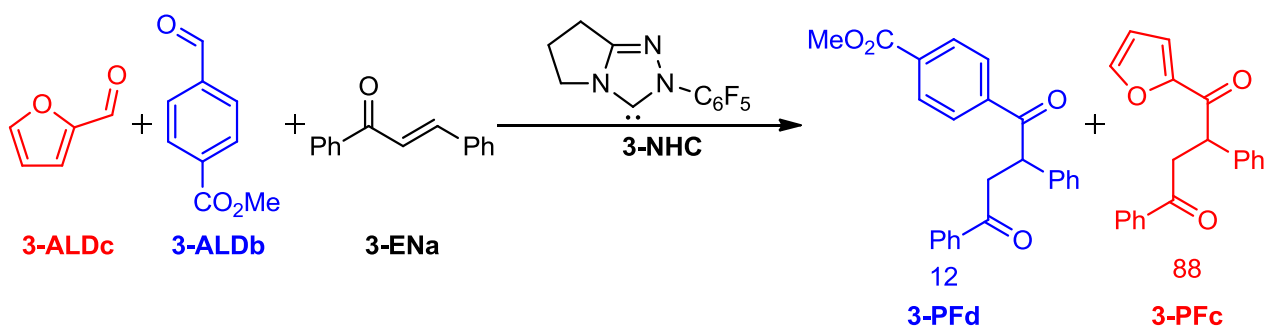


Figure 31. Diagramme d'énergie libre de la réaction de compétition entre le furfural et le p-formylbenzoate de méthyle, dans le cas du NHC.

3.6.3. Conclusion sur la sélectivité

L'étude de la chimiosélectivité des deux catalyseurs a permis d'expliquer les résultats obtenus expérimentalement. Dans le cas du BAC, les valeurs calculées sont assez proches entre les deux

aldéhydes. Cependant, nous avons pu constater que l'expulsion du catalyseur, qui est l'étape déterminante du cycle dans le cas du BAC, est légèrement favorisée dans le cas du *p*-formylbenzoate de méthyle ce qui est en accord avec les observations expérimentales.

Ces résultats ont été confirmés avec l'application du modèle cinétique de Kozuch et Shaik. En effet, dans le cas des deux aldéhydes, l'état de transition déterminant et l'IDF sont T₄ et I₂, correspondant à l'expulsion du catalyseur et à l'intermédiaire énolate, ce qui mène à un δE_{\max} supérieur pour le furfural. La différence de 1 kcal/mol entre les δE_{\max} est suffisante pour que l'ordre de grandeur de la FRC du *p*-formylbenzoate de méthyle soit 4.5 fois supérieur à celui de la FRC du furfural, ce qui implique que la réaction pour ce dernier est plus lente que pour l'aldéhyde le plus encombré. Cela confirme donc les résultats obtenus de façon expérimentale et computationnelle.

Pour ce qui est du NHC, les différences d'énergie libre sont plus marquées entre les deux aldéhydes. Si la formation des intermédiaires de Breslow mène à des composés proches en énergie, il est plus difficile de former la liaison entre les deux carbones dans le cas du *p*-formylbenzoate de méthyle que pour le furfural. De plus, ce dernier présente un intermédiaire **3-NHC-INT1c** très légèrement plus stable que le système de départ et l'expulsion du catalyseur est favorisée par rapport à la même étape pour l'aldéhyde le plus encombré et le moins riche en électrons. La différence de sélectivité s'explique donc par la préférence cinétique au moment de l'étape déterminante.

L'étude de la réaction de Stetter d'un point de vue computationnel a donc permis d'expliquer la différence de réactivité entre les deux catalyseurs, avec la mise en évidence des étapes déterminantes, à savoir la formation du lien C-C dans le cas du NHC et l'expulsion du catalyseur pour le BAC. De plus, nous avons mis en évidence la préférence géométrique, en fonction du catalyseur, lors de la formation du lien entre les deux carbones. Nous avons également pu révéler la différence de chimiosélectivité pour chaque catalyseur et qui se justifie essentiellement par la différence de taille entre les aldéhydes ainsi que celle entre les catalyseurs.

Cependant, lors des expériences en laboratoire, le groupe du professeur Gravel a observé la formation du produit de condensation de benzoïne dans les conditions de réaction de Stetter dans le cas des NHCs mais pas dans le cas du BAC. La chimie computationnelle a donc été utilisée avec la perspective de pouvoir expliquer cette observation.

3.7. Étude de la condensation de benzoïne

Le mécanisme associé à cette réaction débute de la même façon que la réaction intermoléculaire de Stetter avec la formation de l'intermédiaire de Breslow **3-CAT-IB**. Une fois celui-ci formé, le carbone nucléophile attaque un second aldéhyde pour former un intermédiaire alcoolate **3-CAT-INT1'** qui subit un transfert de proton menant à un second intermédiaire alcoolate **3-CAT-INT2'**. Cette étape est suivie de l'expulsion du catalyseur **3-CAT-ET2'** afin de mener au produit de la condensation de benzoïne **3-PF'** (Schéma 31).

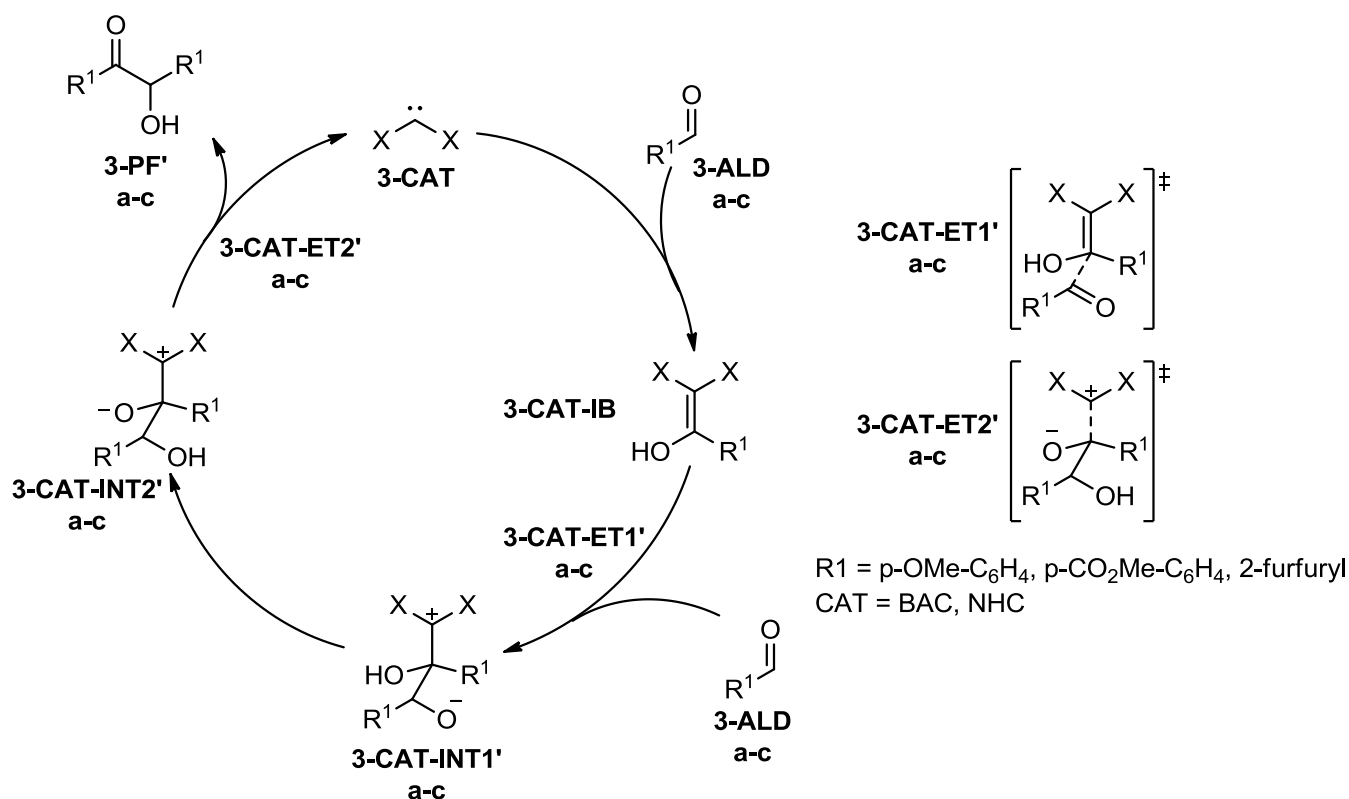


Schéma 31.

3.7.1. Comparaison entre la réaction de Stetter et la condensation de benzoïne pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde, dans le cas du BAC

En raison de la faible exergonicité de la réaction, la condensation de benzoïne n'est pas considérée sous contrôle cinétique. En fait, le groupe du professeur Gravel a observé la formation et la disparition de produits de condensation de benzoïne dans les réactions catalysées par les NHCs illustrées au Tableau 2. Ce comportement n'est pas observé avec le catalyseur BAC, démontrant ainsi une préférence cinétique à la réaction de Stetter dans ce cas.

La première partie sur laquelle nous nous sommes concentrés concerne le BAC et la comparaison entre les réactions de Stetter et de condensation de benzoïne, dans le cas du *p*-méthoxybenzaldéhyde. Le tracé du diagramme d'énergie libre permet de constater que dans le cas de la benzoïne (en bleu, *Figure 32*) la formation de la liaison entre le **3-BAC-IB** et l'aldéhyde présente une énergie d'activation légèrement plus basse que celle de la réaction de Stetter (0.7 kcal/mol).

Malgré cela, si on considère que la formation des intermédiaires est sous contrôle thermodynamique alors, ceux formés dans le cas de la condensation de benzoïne seront plus durs à obtenir compte tenu de leur stabilité. Au contraire, **3-BAC-INT1**, du chemin de la réaction de Stetter, est l'intermédiaire le plus stable du diagramme. La barrière d'activation pour sa formation étant relativement basse, il sera l'intermédiaire majoritaire. En conséquence le chemin global de la réaction de Stetter est plus bas en énergie, expliquant la préférence cinétique de formation de **3-PFa**. La plus grande stabilité de **3-BAC-INT1a** relativement à **3-BAC-INT1a'** s'explique simplement par la stabilisation par résonance de l'anion énolate par rapport à l'alcoolate. Suite au transfert de proton, il n'y a pas de différence notable d'énergie entre **3-BAC-INT2a** et **3-BAC-INT2a'**.

Pour les deux réactions, la dernière étape, à savoir l'expulsion du catalyseur, a l'énergie d'activation la plus élevée du diagramme. Elle est plus difficile à réaliser que la formation de la liaison entre les carbones et est donc l'étape limitante. En raison de la réversibilité de l'étape de formation du lien C-C, la barrière d'activation absolue d'expulsion du catalyseur pour la condensation de benzoïne est donc beaucoup plus élevée par rapport à celle de la réaction de Stetter. Dans le cas de cette dernière, cette étape est irréversible, l'état final du système, avec le produit obtenu, ayant une énergie libre relative de -12.9 kcal/mol. Ces résultats computationnels peuvent donc expliquer le fait que l'on n'observe pas le produit de condensation de benzoïne expérimentalement.

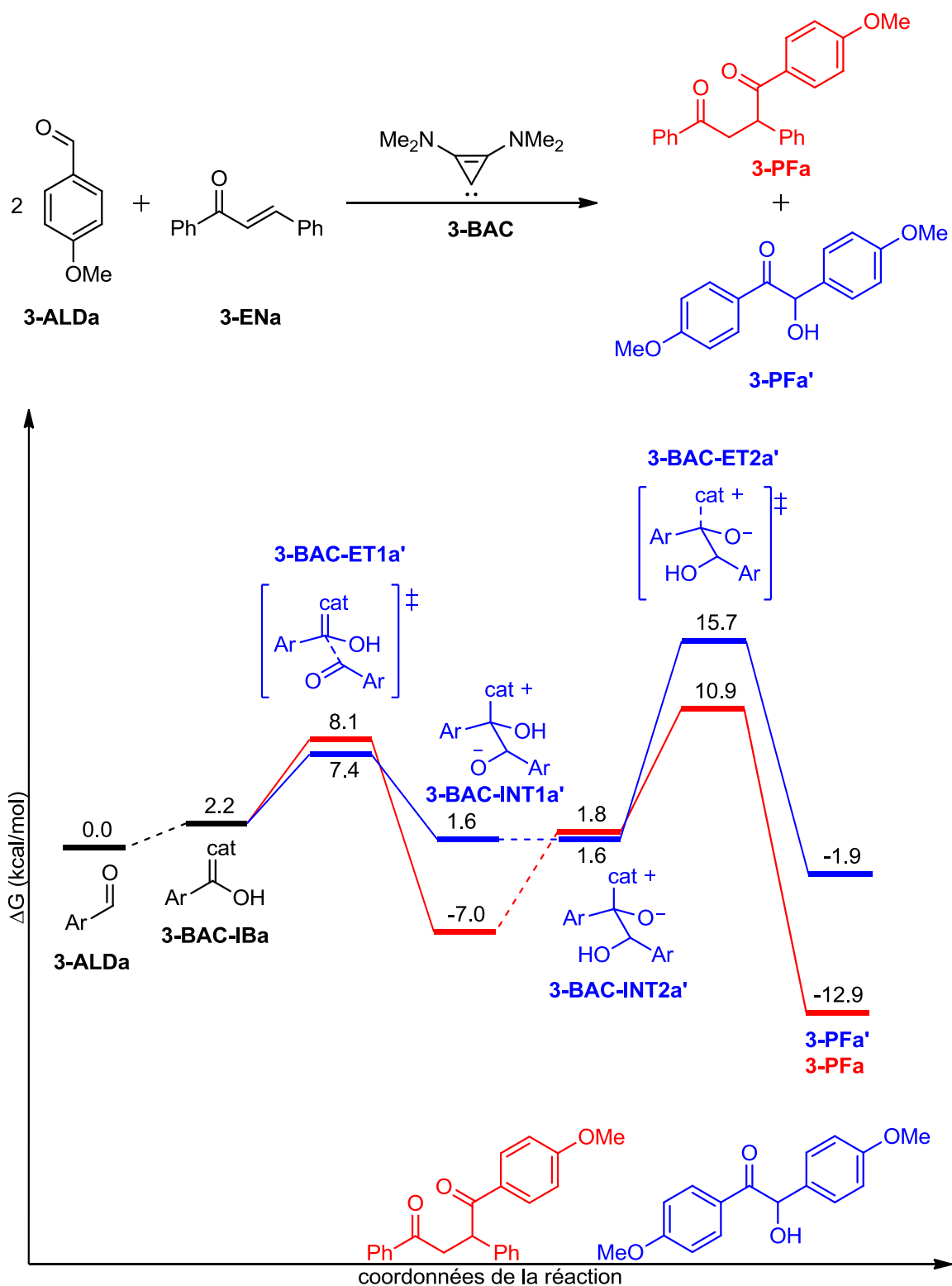


Figure 32. Diagramme d'énergie libre pour la comparaison entre les réactions de Stetter et de condensation de benzoïne, dans le cas du p-méthoxybenzaldéhyde, pour le BAC.

3.7.2. Comparaison entre la réaction de Stetter et la condensation de benzoïne pour le *p*-formylbenzoate de méthyle, dans le cas du BAC

Dans le cas de la condensation de benzoïne pour le *p*-formylbenzoate de méthyle, les niveaux énergétiques des intermédiaires et états de transition sont légèrement différents, mais les tendances s'apparentent grandement à ce qui a été calculé pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde. La première barrière d'activation est très basse, avec une énergie de 3.7 kcal/mol par rapport à l'intermédiaire de Breslow qui est assez stable (en bleu, *Figure 33*). Au contraire, l'énergie d'activation pour la réaction de Stetter est plus élevée, à 8.3 kcal/mol, ce qui pourrait s'expliquer par la présence du groupement Et sur l'énone qui ne permet pas de distribuer l'ajout des électrons par résonance lors de la création du lien. En effet, il semble plus facile pour l'intermédiaire de Breslow d'attaquer sur l'aldéhyde plus petit que sur l'énone qui présente une plus grande chaîne carbonée et un groupement alkyle pouvant mener à de nombreux degrés de rotation et donc rendre le carbone électrophile moins accessible.

Malgré cela, la réaction de Stetter mène à un intermédiaire **3-BAC-INT1b** très stable thermodynamiquement (-13.5 kcal/mol), ce qui permet son accumulation dans le milieu, au détriment de l'intermédiaire **3-BAC-INT1b'** correspondant pour la benzoïne, en raison de la réversibilité de formation. Le **3-BAC-INT2b'** qui est formé ensuite est légèrement plus stable que le premier intermédiaire dans le cas de la condensation alors que l'on observe le comportement inverse pour la Stetter ; mais, il n'y a pas une grande différence d'énergie entre les deux réactions, pour ces intermédiaires.

Comme dans le cas du *p*-méthoxybenzaldéhyde, la barrière d'activation absolue correspondant à l'expulsion du catalyseur de la condensation de benzoïne est donc plus élevée que pour la réaction de Stetter. Pour ces deux aldéhydes, les diagrammes d'énergie calculés expliquent donc la préférence cinétique de formation du produit de Stetter, et donc l'absence complète de produit de condensation de benzoïne au cours de la réaction.

Une question cependant demeure. Des résultats préliminaires du professeur Gravel indiquent qu'en l'absence d'un récepteur de Michael, les catalyseurs BAC ne sont pas efficaces pour effectuer la conversion d'aldéhydes en produits de condensation de benzoïne. En ne tenant pas compte des chemins de réaction de Stetter dans les figures 15 et 16, la condensation de benzoïne semble toutefois énergétiquement possible. Afin de trouver une explication pour ce comportement, et au regard d'espèces proposées dans la littérature,^{107, 109} nous avons imaginé d'autres intermédiaires possibles qui pourraient prévenir un cycle catalytique efficace. Nous avons donc décidé d'explorer ces pistes, qui sont décrites dans la prochaine section.

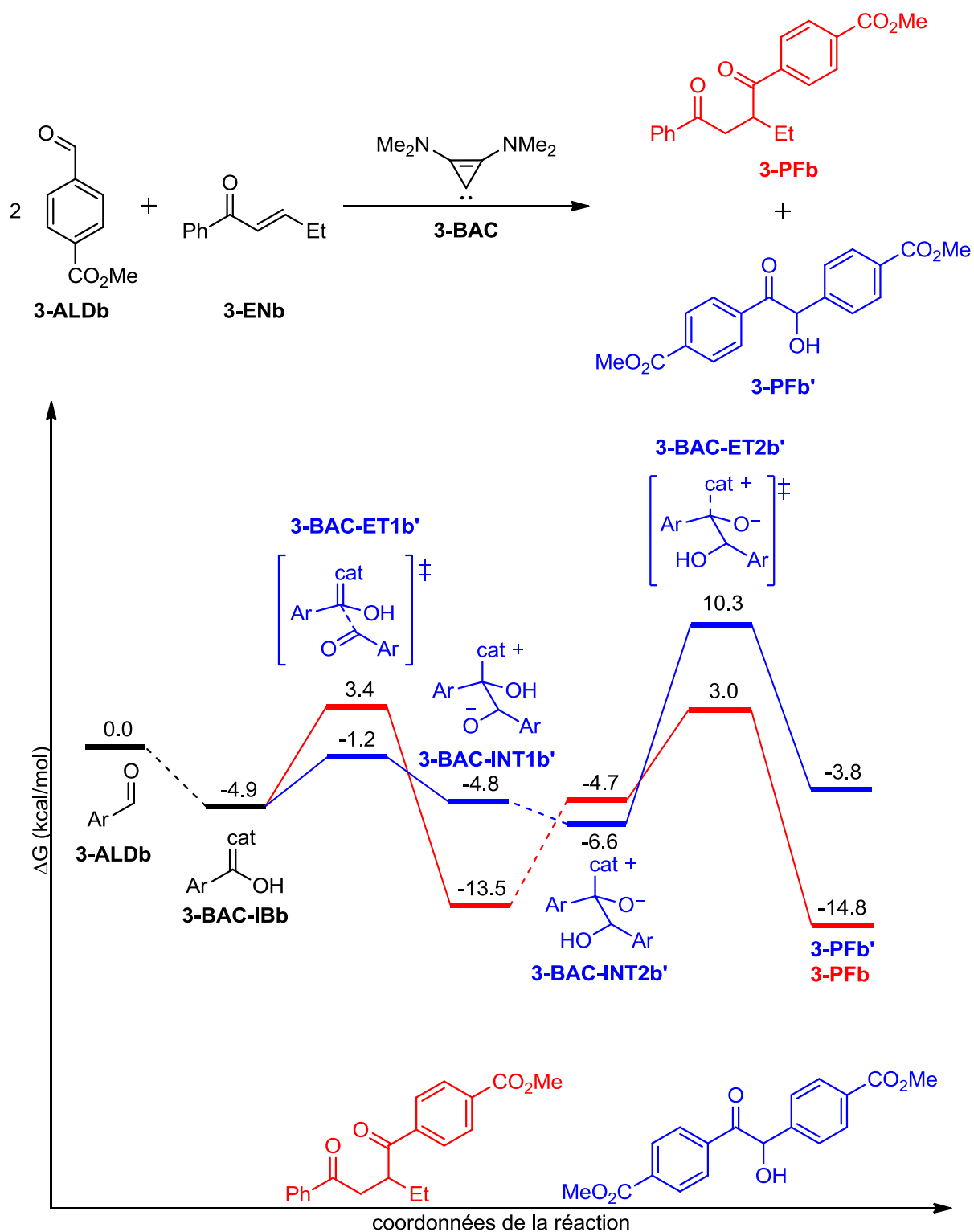


Figure 33. Diagramme d'énergie libre pour la comparaison entre les réactions de Stetter et de condensation de benzoïne, dans le cas du p-formylbenzoate de méthyle, pour le BAC.

3.7.3. Chemins alternatifs dans le cas du BAC

En 2007, le professeur Gronert a proposé que lors de la formation de l'intermédiaire de Breslow, la formation d'un intermédiaire époxyde pourrait être envisagée, dans le cas d'un carbène *N*-hétérocyclique dérivé d'un sel de thiazolium.¹⁰⁷ La réaction du carbène avec le premier aldéhyde mène à la formation d'une espèce zwitterionique (**3-ZW**, *Schéma 32*) qui nécessite ensuite un transfert de proton pour mener à **3-IB**. Or, l'attaque de l'anion sur le carbone du noyau thiazolium est envisageable, pour mener à **3-EP**. Nous avons supposé que dans le cas du catalyseur BAC, en raison de la tension de cycle causée par les carbones possédant une hybridation sp^2 , la formation d'un époxyde, où un des carbones atteint une hybridation sp^3 , pourrait être énergétiquement accessible. Nous avons donc décidé d'appliquer cette hypothèse à notre système et donc de réaliser les calculs pour un intermédiaire époxyde dans le cas du BAC et du *p*-méthoxybenzaldéhyde (en bleu sur le *schéma 33*).

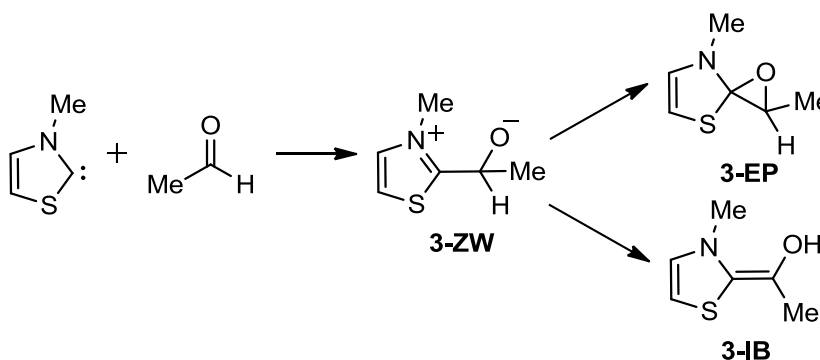


Schéma 32.

Le tracé du diagramme d'énergie libre (*Figure 34*), nous permet de constater que l'intermédiaire époxyde **3-BAC-EP1a**, dans le cas du *p*-méthoxybenzaldéhyde, est trop élevé en énergie pour être un chemin de désactivation en compétition. Il est donc peu probable que la formation de l'intermédiaire de Breslow passe par un composé époxyde et c'est pourquoi nous n'avons pas effectué les calculs dans le cas du *p*-formylbenzoate de méthyle.

Par ailleurs, la relative stabilité des intermédiaires énolate et alcoolate laisse penser que ceux-ci pourraient s'accumuler dans le milieu afin de mener à différents produits qui seraient alors en compétition avec le produit de condensation de benzoïne.

Tout d'abord, le **3-BAC-INT1'** étant similaire à l'intermédiaire **3-BAC-EP1** du fait de son caractère zwitterionique, nous avons pensé que l'obtention du produit de condensation de benzoïne pourrait passer par la formation d'un intermédiaire bicyclique présentant un centre spiro (**3-BAC-EP2**, *Schéma 33*), à la

place de **3-BAC-INT2'**. Mais, comme on peut le voir sur les diagrammes d'énergie libres (en vert, *Figures 34, 35*), cette espèce chimique présente une énergie relative assez élevée pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde mais beaucoup moins pour le *p*-formylbenzoate de méthyle, 16.1 kcal/mol et 10.7 kcal/mol, respectivement. Bien qu'énergétiquement accessible dans ce dernier cas, l'intermédiaire reste tout de même plus haut en énergie que l'énergie d'activation absolue de l'étape limitante (expulsion du catalyseur). Dans ce contexte, il semble que les intermédiaires époxydes ne soient pas des voies désactivation probables du catalyseur.

Une autre alternative possible pour ce chemin réactionnel serait la formation de l'oxétane (en orange, *Schéma 33*) avec l'attaque de l'oxygène de l'énolate sur le carbone électrophile du catalyseur (**3-BAC-ETox**), pour former un cycle à quatre membres ainsi qu'un centre spiro (**3-PFox**). Dans le cas du *p*-méthoxybenzaldéhyde (*Figure 34*), l'état de transition présente une énergie de 22.6 kcal/mol (en orange) ce qui laisse supposer que la réaction pourrait être réalisable à température pièce. Cette dernière est toutefois beaucoup plus lente que le chemin de formation de produit de condensation benzoïne.

Pour le *p*-formylbenzoate de méthyle (*Figure 35*), la formation de l'oxétane présente une barrière d'activation assez basse (19.0 kcal/mol) et proche de celle correspondant à l'expulsion du catalyseur (16.9 kcal/mol), menant à un produit avec une énergie de 2.2 kcal/mol. Ces énergies relativement basses permettent donc de penser que l'oxétane pourrait être formée, et que ce chemin est à considérer. L'intermédiaire **3-BAC-PFox** pourrait subir ensuite une réaction de rétro [2+2], pour mener à un dérivé du catalyseur inactif.

Il est à souligner que plus récemment, un groupe a rapporté l'observation de formation de produit de condensation de benzoïne à l'aide d'un catalyseur de type BAC, lorsque la réaction est effectuée dans le DMF.¹⁰⁸ Ce solvant, étant beaucoup plus polaire, favoriserait la solvation d'intermédiaires hautement chargés, comme **3-BAC-INT1'** et **3-BAC-INT2'**. Ceci pourrait défavoriser la formation de l'oxétane (i.e. alcoolate moins réactif/nucléophile) et ainsi augmenter l'efficacité catalytique du BAC.

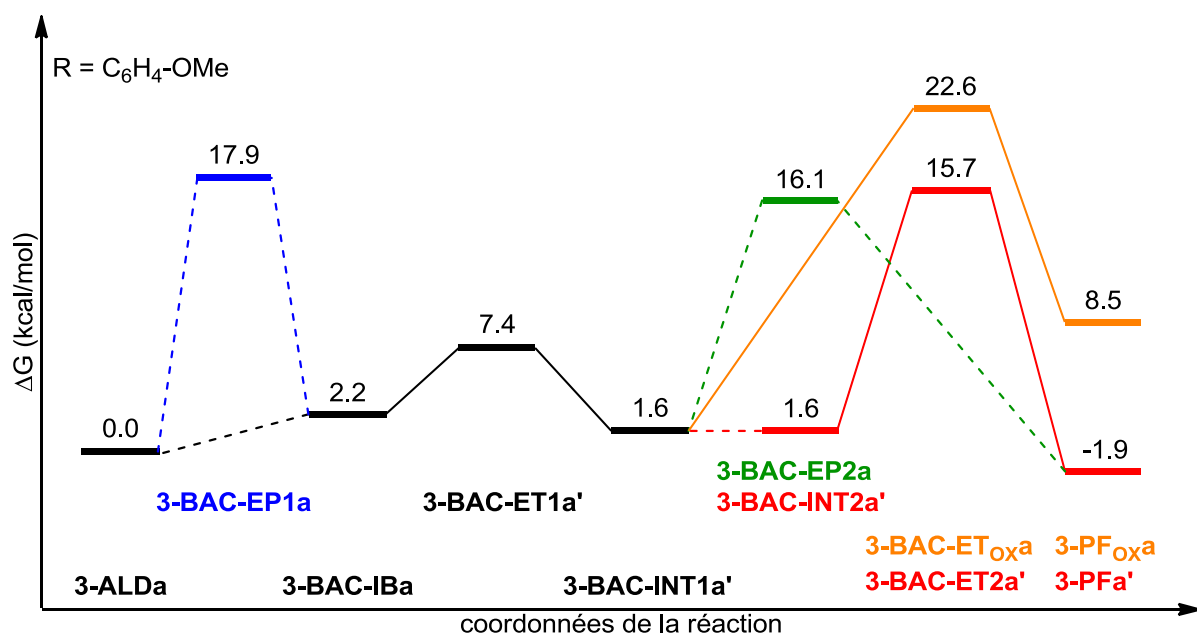


Figure 34. Diagramme d'énergie libre des chemins alternatifs pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde.

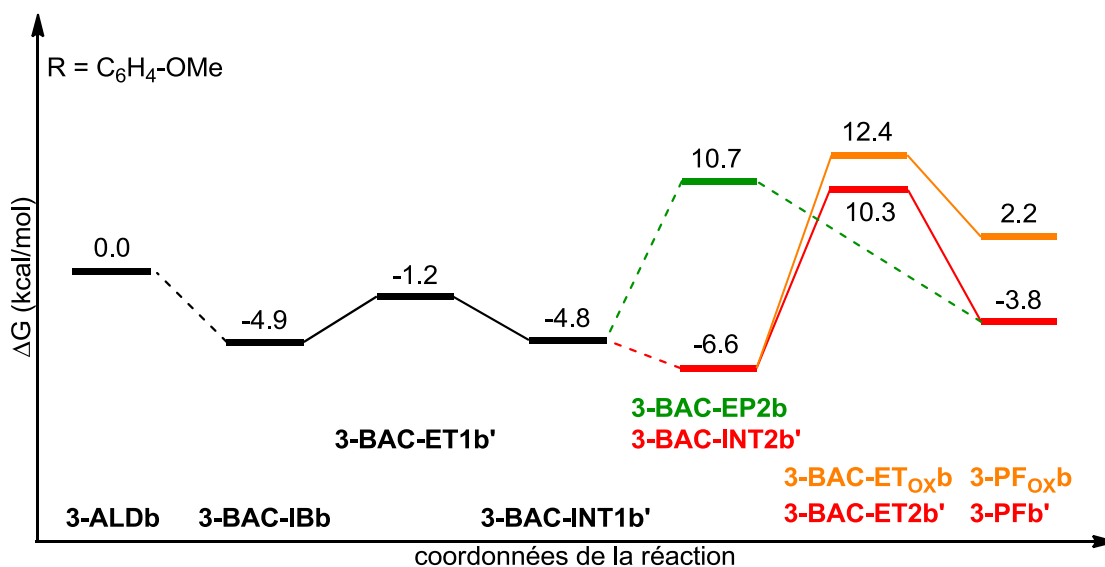


Figure 35. Diagramme d'énergie libre des chemins alternatifs pour le *p*-formylbenzoate de méthyle.

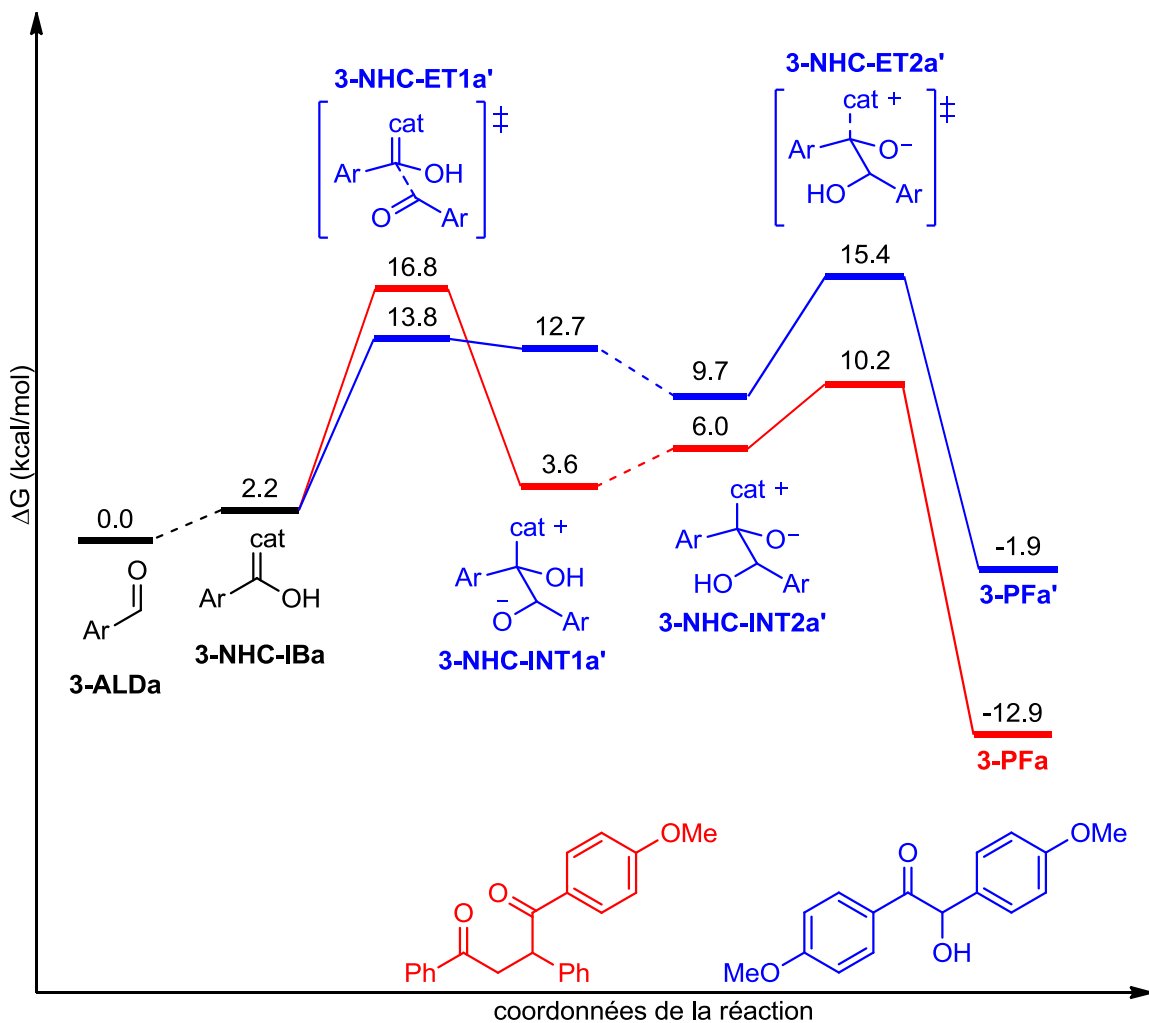
3.6.4. Comparaison entre la réaction de Stetter et la condensation de benzoïne pour le *p*-méthoxybenzaldéhyde, dans le cas du NHC

Dans le cas du NHC, une faible quantité du produit de Stetter (9%) a été observée dans le cas de la réaction avec le *p*-méthoxybenzaldéhyde, alors que 73% du produit de condensation de benzoïne et 5% du produit de Stetter ont été obtenus lors de la réaction avec le *p*-formylbenzoate de méthyle.⁹⁵

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'aldéhyde le plus riche en électrons. Grâce aux calculs (*Figure 36*), on observe que le chemin de condensation benzoïne est globalement cinétiquement favorisé. Cependant, on sait que la réaction de condensation de benzoïne n'est pas sous contrôle cinétique, donc les barrières énergétiques seulement ne sont pas suffisantes pour expliquer les observations expérimentales.

Dans le cas d'un aldéhyde riche, le contrôle thermodynamique est d'autant plus prédominant, avec une énergie libre de réaction globale de -1.9 kcal/mol. Par ailleurs, les catalyseurs NHC ont tendance à dégrader au cours de la réaction. Ce facteur, ajouté à la préférence cinétique et la réversibilité de la condensation benzoïne, et l'irréversibilité de la réaction de Stetter, pourrait expliquer l'observation d'une faible quantité du produit de cette dernière.

Dans la seconde partie concernant le NHC, nous nous sommes concentrés sur le *p*-formylbenzoate de méthyle, afin de déterminer si le comportement est similaire à l'aldéhyde le plus riche en électrons.



105

3.6.5. Comparaison entre la réaction de Stetter et la condensation de benzoïne pour le *p*-formylbenzoate de méthyle, dans le cas du NHC

Comme dans le cas du *p*-méthoxybenzaldéhyde, le diagramme d'énergie libre (*Figure 37*) permet de constater que la cinétique est la plus favorable dans le cas de la condensation de benzoïne, ce qui implique une accumulation de ce produit dans le milieu. Avec la dégradation du catalyseur pendant le processus réactionnel et la plus grande préférence thermodynamique de formation du produit de condensation de benzoïne, il est possible d'expliquer qu'on obtient 73% du produit de cette réaction. Toutefois, la réversibilité de cette dernière permet la formation de 5% du produit de Stetter, observé expérimentalement.

Nous n'avons pas étudié de chemins alternatifs dans le cas du NHC car les résultats avec le BAC n'étaient pas des plus prometteurs. De plus, en 2013, Berkessel et Elfert ont étudié la possibilité de former un intermédiaire époxyde dans le cas de condensations de benzoïne catalysées par un composé similaire au nôtre.¹⁰⁹ Cependant, ils n'ont pas été capables de confirmer la formation de cet intermédiaire et, même s'ils n'excluent pas rigoureusement sa présence dans le mécanisme, ils indiquent qu'il est nettement plus probable de passer par la formation d'un intermédiaire zwitterionique comme c'est le cas dans notre étude.

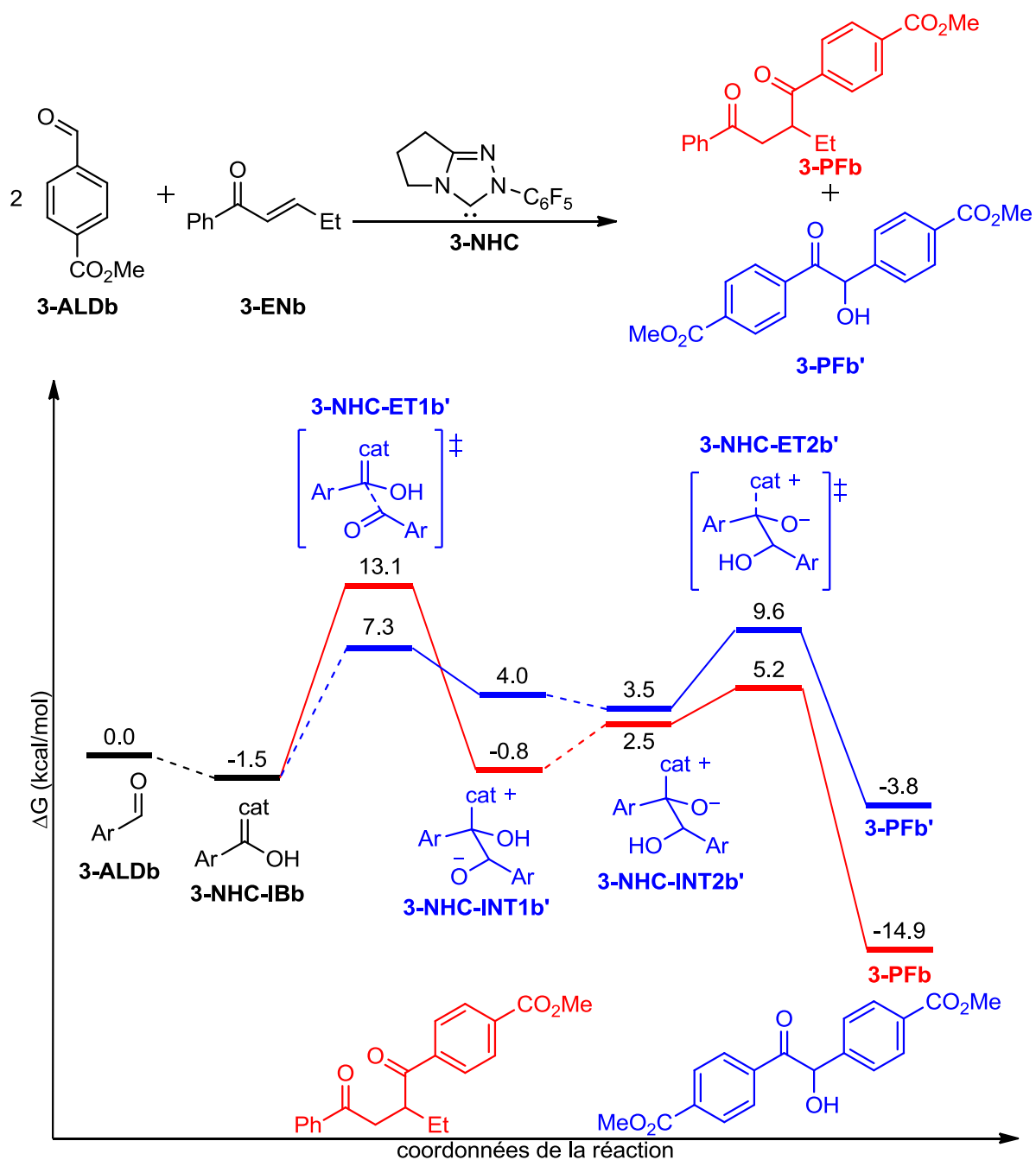


Figure 37. Diagramme d'énergie libre pour la comparaison entre les réactions de Stetter et de condensation de benzoïne, dans le cas du p-formylbenzoate de méthyle, pour le NHC.

3.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus dans le cadre de la collaboration effectuée avec le professeur Michel Gravel de l'université de Saskatchewan. En effet, les études réalisées en laboratoire se sont concentrées sur le motif cyclopropénylidène, un peu oublié dans le domaine de

l'organocatalyse du fait de la présence dominante des carbènes *N*-hétérocycliques (NHCs). Les expériences ont montré que le bis(amino)cyclopropénylidène (BAC), employé dans la réaction de Stetter intermoléculaire entre différents aldéhydes et énone, exhibe une bien meilleure réactivité que dans le cas de l'utilisation de carbènes provenant de sels de thiazolium ou triazolium.

De plus, le groupe de M. Gravel s'est également intéressé à la sélectivité de ces différents catalyseurs en effectuant une réaction de compétition entre deux aldéhydes. Ils ont observé une inversion du produit majoritaire obtenu entre l'utilisation du BAC et celle du NHC dérivé du sel de triazolium. Dans le cas du BAC, ils sont parvenus à obtenir une sélectivité en faveur du produit de Stetter le plus encombré, obtenu avec l'aldéhyde le plus pauvre en électrons, tandis que le contraire a été observé pour le NHC avec l'obtention majoritaire du composé le moins encombré mais le plus riche en électrons. Par ailleurs, lors de leurs manipulations, ils ont observé la formation majoritaire du produit de condensation de benzoïne dans le cas de l'utilisation des NHCs alors qu'ils n'en obtiennent pas avec l'emploi du BAC comme catalyseur de la réaction de Stetter.⁹⁵ Le but de notre étude computationnelle était donc d'essayer d'expliquer et de rationaliser les observations expérimentales.

Nous nous sommes tout d'abord concentrés sur l'étude de la réactivité de ces deux catalyseurs avec l'étude des réactions de Stetter entre le *p*-méthoxybenzaldéhyde ou le *p*-formylbenzoate de méthyle et une énone. Ceci avait pour but de faire ressortir les principales différences des deux types de catalyseur. L'étape de formation du lien entre l'IB et l'accepteur de Michael permet de remarquer de grandes différences entre les catalyseurs, quel que soit l'aldéhyde. En effet, nous avons observé une relative facilité de création de la liaison dans le cas du BAC tandis que cette étape est rendue plus difficile pour le NHC. Nous expliquons ce comportement par la taille des différents intermédiaires de Breslow obtenus. En effet, dans le cas du BAC ceux-ci sont relativement petits ce qui permet une attaque nucléophile relativement facile sur le carbone électrophile de l'énone.

Au contraire, dans le cas du NHC, les intermédiaires sont assez encombrés avec la présence des cycles aryles sur ceux-ci, ce qui complique leur réaction avec l'accepteur de Michael. Par la suite, pour le BAC, les intermédiaires énolates obtenus sont très stables grâce au faible encombrement stérique du carbone quaternaire tandis que pour le NHC ils sont moins stables mais conduisent plus rapidement à la dernière étape du cycle qui correspond à l'expulsion du catalyseur.

Cette étape du cycle permet à nouveau d'identifier de grandes différences de réactivité entre les deux catalyseurs. La décompression stérique qui s'opère autour du carbone quaternaire dans le cas du NHC mène à des barrières d'activation relativement basses et donc à une étape assez facile. Au contraire, dans

le cas du BAC la stabilité des intermédiaires rend l'expulsion du catalyseur plus difficile avec des énergies d'activation presque deux fois plus grandes que celles obtenues pour la création de la liaison carbone-carbone. Cette disparité de comportement pour les états de transition nous a permis de déterminer que, pour les réactions employant le BAC, l'étape déterminante des cycles est l'expulsion du catalyseur alors que l'utilisation du NHC démontre une étape déterminante correspondant à la formation du lien entre l'intermédiaire de Breslow et l'énone.

À travers l'étude de la réactivité, nous avons pu mettre en évidence une dépendance au catalyseur des géométries des états de transition. En effet, pour la réaction de Stetter, les deux catalyseurs ont en commun des états de transition présentant des structures avec un arrangement atomique en cycle à 7 membres, dans le cas de la formation du lien entre les deux carbones ; cela confère une bonne délocalisation électronique de la charge négative au sein de la structure, spécialement pour les intermédiaires qui suivent. Cependant, malgré cette ressemblance structurale, nous avons constaté que les géométries les plus stables pour le BAC étaient différentes de celles obtenues pour le NHC, et ce quel que soit l'aldéhyde considéré. Nous avons donc observé que dans le cas du BAC, l'attaque du carbone nucléophile sur l'accepteur de Michael se fait préférentiellement avec une orientation du groupement carbonyle vers le motif catalyseur. Le NHC, de son côté, présente une attaque de l'**IB** sur l'énone avec l'accepteur de Michael opposé au carbone nucléophile réactif. Cette différence s'explique en grande partie par l'encombrement stérique généré par le catalyseur sur les intermédiaires de Breslow formés. Ces différences seront à considérer lors du développement de versions chirales des catalyseurs BAC, et nos états de transition seront des références intéressantes dans ce cas.

Nous avons poursuivi la collaboration avec l'étude de la chimiosélectivité des deux catalyseurs. Les réactions de Stetter étudiées dans ce cas-là étaient des réactions de compétition entre le furfural et le *p*-formylbenzoate de méthyle, en présence de la *trans*-chalcone. Dans le cas du BAC, nous avons pu observer que les différences de valeurs entre les deux aldéhydes sont relativement faibles. Cependant, l'expulsion du catalyseur, qui est l'étape déterminante du cycle dans le cas du BAC, est légèrement favorisée dans le cas du *p*-formylbenzoate de méthyle. L'application du modèle cinétique de Kozuch et Shaik¹⁰⁶ nous a permis de confirmer ces résultats, qui sont en accord avec les observations expérimentales. La très faible barrière d'activation du lien C-C soulève cependant un questionnement sur l'impact de la cinétique de formation de l'intermédiaire de Breslow. En effet, il se pourrait dans les circonstances que la sélectivité observée soit reliée, en partie du moins, aux vitesses de formation relatives de ces intermédiaires. Ceci sera à explorer dans le futur.

L'étude de sélectivité réalisée pour le NHC a montré des différences d'énergie libre plus importantes entre les deux aldéhydes. Une des grandes différences observées a été la difficulté de former la liaison entre les deux carbones dans le cas du *p*-formylbenzoate de méthyle par rapport au furfural. Nous pouvons expliquer ceci grâce à la différence de taille entre les deux aldéhydes ; le furfural étant plus petit, il est plus facile pour l'intermédiaire de Breslow de réagir avec l'énone grâce à la moindre importance de la gêne stérique. La préférence cinétique lors de la formation du lien C-C dictera donc la sélectivité finale observée. Ce modèle supporte la formation facile et réversible de l'intermédiaire de Breslow, du moins en rapport aux barrières d'activation du lien C-C.

En raison des difficultés du groupe Gravel d'obtenir les produits de condensation de benzoïne à l'aide du BAC, nous avons exploré cette autre réaction. Après observation des diagrammes d'énergie libre, nous avons pu constater que, d'après les énergies d'activation et la stabilité des intermédiaires, il serait énergétiquement possible de former le produit de condensation de benzoïne. Cependant, l'analyse des structures calculées et certains articles de la littérature,^{107,109} nous ont laissé penser qu'il pourrait y avoir des chemins alternatifs, prévenant la réaction voulue.

En relation à la littérature, des intermédiaires époxydes ont été étudiés, mais sont énergétiquement trop élevés pour être la cause du problème. Nous avons ainsi proposé un chemin différent, menant à l'obtention d'un cycle oxétane, en compétition avec le produit de benzoïne et pouvant désactiver de façon irréversible le catalyseur. Il serait intéressant d'essayer de caractériser le cycle oxétane expérimentalement, mais sa stabilité cinétique pourrait l'empêcher. Ceci est une première hypothèse pour expliquer ce comportement particulier des catalyseurs BAC. L'exploration d'intermédiaires similaires, ne démontrant pas de tension de cycle comme l'oxétane, sera à effectuer (*Figure 38*). Il est possible que ceux-ci soient des puits thermodynamiques, désactivant de façon thermodynamique le catalyseur. Dans le cas du NHC, en supposant la réversibilité rapide de la génération de l'intermédiaire de Breslow, l'explication de la sélectivité est plus simple avec une préférence cinétique pour la formation de **3-NHC-INT1c** et donc de **3-PFc**.

Cette collaboration avec le professeur M. Gravel a permis de tirer avantage du rôle explicatif de la chimie computationnelle. Cette dernière nous a en effet donné la possibilité de rationaliser et d'explicitier une partie des résultats obtenus sur la réactivité et la sélectivité des organocatalyseurs étudiés expérimentalement. Notre étude soulève aussi qu'il reste encore des zones d'ombre sur la réactivité de ces organocatalyseurs et qu'il est donc nécessaire de poursuivre les études computationnelles.

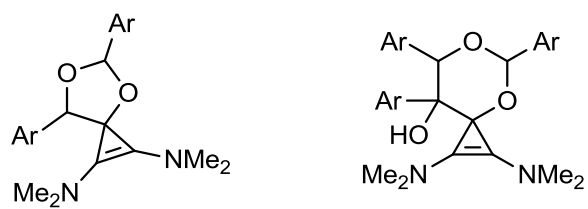


Figure 38. Exemple d'intermédiaires similaires à l'oxétane.

CONCLUSION GENERALE

Dans le premier chapitre, nous avons étudié la possibilité de créer un lien carbone-carbone, de façon intramoléculaire, par une réaction de cyclisation promue par le réactif de Koser. Le défi expérimental est que cette réaction serait en compétition avec la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire du contre-ion de l'espèce iodonium, soit le groupement tosylate. Nos calculs ont permis de montrer que la réaction de S_N2 est la réaction la plus favorable dans presque tous les cas. Cependant, la marge énergétique est faible et certains groupements se sont révélés encourageants et nous avons pu montrer que la formation d'un cycle à cinq membres pourrait être possible. Ce travail prédictif est donc un premier pas dans l'exploration de la réactivité de réactions promues par l'iode hypervalent. En effet, le résultat de ces calculs incite à l'exploration de la réaction en laboratoire. Il reste toutefois de nombreux aspects à considérer, notamment le type de composés, en particulier le réactif d'iode hypervalent, qui seront utilisés pour ce type de réaction.

Les travaux présentés dans le deuxième chapitre ont porté sur l'évaluation de différents chemins réactionnels pour la réaction d'hydrolyse oxydante de chloroalcènes utilisant un réactif d'iode hypervalent. Dans un premier temps, nous avons pu rationaliser l'observation expérimentale de la migration interne de l'aryle grâce à l'étude de trois voies réactionnelles sous contrôle cinétique. Par la suite, nous avons montré que l'intermédiaire provenant de l'addition d'une molécule d'eau (**2-INT-COM'**) permet en effet de favoriser la migration interne de l'halogène. Toutefois, il a été démontré expérimentalement que la migration interne de l'halogène est peu probable. Nos calculs ont montré la possibilité de la libération facile de l'anion chlorure en solution, par stabilisation dans un cluster d'eau, suivie de son attaque sur la molécule. Ces résultats renforcent l'idée d'un mécanisme « release-and-catch » (*Schéma 34*) proposé suite à une expérience de mélange réalisée au laboratoire.

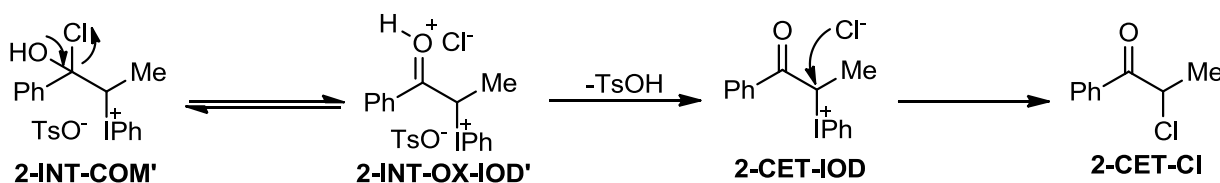


Schéma 34.

L'aspect explicatif de la chimie computationnelle nous a donc permis, dans ce chapitre, de rationaliser la réactivité de différentes espèces en solution. Cependant, des additions à cette étude peuvent être envisagées, notamment concernant la réaction similaire d'hydrolyse oxydante de bromoalcènes. De plus, il sera particulièrement intéressant de se pencher maintenant sur les substrats purement aliphatiques, menant à des rendements beaucoup plus faibles.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons utilisé la chimie computationnelle afin d'expliquer et de rationaliser les observations expérimentales du groupe du Pr. Michel Gravel. L'étude de la réactivité entre deux catalyseurs a permis de mettre en avant la différence des étapes déterminantes ; l'expulsion du catalyseur dans le cas du BAC et la création du lien carbone-carbone pour le NHC. L'observation des structures obtenues a également permis de mettre en lumière une dépendance au catalyseur de la géométrie des états de transition correspondant à la création de la liaison entre les carbones. Nous avons également pu expliquer la présence du produit de condensation de benzoïne dans le cas du NHC grâce à sa formation rapide et à la dégradation du catalyseur au cours de la réaction. Malgré la nouveauté que cette étude apporte dans le domaine des organocatalyseurs, il est nécessaire de poursuivre les travaux, notamment en ce qui concerne la condensation de benzoïne pour le BAC.

Ces travaux de thèse montrent également l'importance de la complémentarité qui peut exister entre la chimie computationnelle et la chimie expérimentale. La séparation, trop fréquente, de ces deux champs contribue à un manque de compréhension entre les chimistes et participe à la trop faible production de projets pluridisciplinaires. Il est donc, à mon sens, important de continuer à explorer le lien entre les différents domaines de la chimie afin d'acquérir une meilleure connaissance du monde chimique.

RÉFÉRENCES ET NOTES

- ¹ *Histoire de la Chimie*, Vidal, B., Ed. ; Presses Universitaires de France, **1998**, 128 pages.
- ² (a) Thomas, L. H. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542. (b) Fermi, E. *Z. Physik A*, **1928**, 48, 73.
- ³ (a) Dirac, P. A. M. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, 26, 376. (b) Weizsäcker, C. F. v. *Z. Phys. A* **1935**, 96, 431.
- ⁴ Teller, E. *Rev. Mod. Phys. A* **1962**, 34, 627.
- ⁵ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864.
- ⁶ Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 10439.
- ⁷ Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133.
- ⁸ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8554.
- ⁹ Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. *Chem. Rev.* **2011**, 112, 289.
- ¹⁰ Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 157.
- ¹¹ Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215.
- ¹² (a) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123. (b) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1849. (c) Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2810.
- ¹³ (a) Hohenstein, E. G.; Chill, S. T.; Sherrill, C. D. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1996. (b) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, 3, 289.
- ¹⁴ (a) Valdes, H.; Pluháčková, K.; Pitonák, M.; Řezáč, J.; Hobza, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2747. (b) Bjornsson, R.; Arnason, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 8689. (d) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Ciofini, I.; Adamo, C.; Valero, R.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 2071. (e) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Chemical Physics Letters* **2011**, 502, 1. (f) Walker, M.; Harvey, A. J. A.; Sen, A.; Dessent, C. E. H. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 12590.
- ¹⁵ Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- ¹⁶ Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 294.
- ¹⁷ Klamt, A.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Barone, V.; Curutchet, C.; Orozco, M.; Luque, F. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 489.
- ¹⁸ Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2161.
- ¹⁹ Orozco, M.; Luque, F. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4187.
- ²⁰ Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999.

- 21 Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- 22 *The Boundary Element Method*; Wrobel, L. C.; Aliabadi, M. H.; Wiley: Hoboken, NJ, **2002**, 1066 pages.
- 23 (a) Lee, B.; Richards, F. M. *J. Mol. Biol.* **1971**, *55*, 379. (b) Hermann, R. B. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2754.
- 24 Liotard, D. A.; Hawkins, G. D.; Lynch, G. C.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 422.
- 25 Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- 26 Marenich, A. V.; Olson, R. M.; Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 2011.
- 27 (a) Abraham, M. H.; Grellier, P. L.; Prior, D. V.; Duce, P. P.; Morris, J. J.; Taylor, P. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1989**, 699. (b) Abraham, M. H. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 73. (c) Abraham, M. H. *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 660. (d) Abraham, M. H. dans *Quantitative Treatment of Solute/Solvent Interactions; Theoretical and Computational Chemistry Series*; Politzer, P., Murray, J. S., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1994**, Vol. 1, p.83.
- 28 Ochterski, J. W. Thermochemistry in *Gaussian*; gaussian.com/thermo/
- 29 *Quantum Theory and Measurement*; Wheeler, J. A.; Zurek, W. H., Ed.; Princeton University Press, Princeton, New Jersey, **1983**, 842 pages.
- 30 *Physical Chemistry, sixth edition*; Levine, I. N.; McGraw-Hill Education, New York, **2008**, 1008 pages
- 31 (a) Sakaki, S.; Takayama, T.; Sumimoto, M.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3332. (b) Sumimoto, M.; Iwane, N.; Takahama, T.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10457.
- 32 Martin, R. L.; Hay, P. J.; Pratt, L. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3565.
- 33 Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F. *Organometallics* **2006**, *25*, 3647.
- 34 (a) Tobisch, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3113. (b) Di Tommaso, S.; Tognetti, V.; Sicilia, E.; Adamo, C.; Russo, N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9875.
- 35 *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*; Lewars, E., Springer, Netherlands, **2011**, 664 pages.
- 36 Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063.
- 37 Cheong, P. H.-Y.; Legault, C. Y.; Um, J. M.; Çelebi-Ölçüm, N.; Houk, K. N. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5042.
- 38 Xu, S.; Held, I.; Kempf, B.; Mayr, H.; Steglich, W.; Zipse, H. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4751.

- 39 (a) Spivey, A. C.; Arseniyadis, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5436. (b) Höfle, G.; Steglich, W.; Vorbrüggen, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569. (c) Steglich, W.; Höfle, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 981.
- 40 Huang, G.-T.; Lankau, T.; Yu, C.-H. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1700.
- 41 (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- 42 (a) Wheeler, S. E.; Moran, A.; Pieniazek, S. N.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10376. (b) Pieniazek, S. N.; Clemente, F. R.; Houk, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7746. (c) Wodrich, M. D.; Corminbœuf, C.; Schreiner, P. R.; Fokin, A. A.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1851. (d) Jones, G. O.; Guner, V. A.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *110*, 1216.
- 43 Peverati, R.; Truhlar, D. G. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2014**, 372.
- 44 (a) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364. (b) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5753. (c) Izgorodina, E. I.; Coote, M.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7558. (d) Woodcock, H. L.; Schaefer, H. F.; Schreiner, P. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11923. (e) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656. (f) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103/1. (g) Lynch, B.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1384. (h) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101/1.
- 45 (a) Zhao, Y.; González-García, N.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2012. (b) Zhao, Y.; Lynch, B.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 43.
- 46 (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 415. (b) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 289. (c) Jurecka, P.; Sponer, J.; Cerny, J.; Hobza, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1985.
- 47 Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- 48 Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth,

- P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 49 Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762.
- 50 Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41, 868.
- 51 Musher, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 54.
- 52 Pimentel, G. C. *Journal of Chemical Physics* **1951**, 19, 446.
- 53 Hach, R. J.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4321.
- 54 *Hypervalent Iodine Chemistry Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*; Zhdankin, V. V., Ed.; Wiley, Chichester, **2013**, 447 pages.
- 55 IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **1982**, 217.
- 56 *Hypervalent Iodine Chemistry*; Ochiai, M., dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 224; Wirth, T., Ed.; Springer: Berlin, **2003**, 5.
- 57 (a) *Hypervalent Halogen Compounds*; Koser, G.F, dans *Halides, Pseudo-Halides and Azides: Volume I*; Patai, S.; Rappoport, Z., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **1983**, chap. 18. (b) *Heterocyclic Rings Containing Halogens*; Nguyen, T. T.; Martin, J. C., dans *Comprehensive Heterocyclic Chemistry: Volume I*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Ed; Pergamon, Oxford, **1984**, p563, chap 1.19. (c) *The Chemistry of Polycoordinated Iodine*; Varvoglis, A., Ed.; VCH, New-York, **1992**, 414 pages.
- 58 Okuyama, T.; Takino, T.; Sueda, T.; Ochiai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 336.
- 59 (a) Uyanik, M.; Ishihara, K. *Chem. Commun.* **2009**, 2086. (b) Dohi, T.; Kita, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 2073. (c) Richardson, R. D.; Wirth, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 4402. (d) Wirth, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 3656.
- 60 (a) Tohma, H.; Kita, Y. dans *Hypervalent Iodine Chemistry*, Wirth, T., Ed.; Springer: Berlin, **2003**, 209. (b) Zhandkin, V. V.; Stang, P.J. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2523. (c) Moriarty, R. M.; Prakash, O. *Org. React.* **2001**, 57, 327.
- 61 Basdevant, B.; Guilbault, A.-A. ; Beaulieu, S. ; Jobin-Des Lauriers, A.; Legault, C. Y. *Pure Appl. Chem.* **2017**, 89, 781.
- 62 Koser, G. F. et al. *J. Org. Chem.* **1982**, 2487.
- 63 Revues sur les transformations asymétriques par l'iode hypervalent : (a) Kumar, R.; Wirth, T. *Top. Curr. Chem.* **2015**, 373, 243. (b) Berthiol, F. *Synthesis* **2015**, 47, 587. (c) Parra, A.; Reboredo, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 17244. (d) Ngatimin, M.; Lupton, D. W. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, 653.

- 64 Revues sur la fonctionnalisation des composés carbonylés par l'iode hypervalent : (a) Dong, D.-Q.; Hao, S.-H.; Wang, Z.-L.; Chen, C. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4278. (b) Merritt, E. A.; Olofsson, B. *Synthesis* **2011**, 2011, 517.
- 65 (a) Brenet, S.; Berthiol, F.; Einhorn, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 8094. (b) Brenet, S.; Minozzi, C.; Clarenx, B.; Amiri, L.; Berthiol, F. *Synthesis* **2015**, *47*, 3859. (c) Guilbault, A.-A.; Legault, C. Y. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 219. (d) Thérien, M.-È.; Guilbault, A.-A.; Legault, C. Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, *24*, 1193. (e) Guilbault, A.-A.; Basdevant, B.; Wanie, V.; Legault, C. Y. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 11283. (f) Farooq, U.; Schäfer, S.; Shah, A. A.; Freudendahl, D.M.; Wirth, T. *Synthesis* **2010**, 1023. (g) Rodriguez, A.; Moran, W. J. *Synthesis* **2012**, *44*, 1178. (h) Altermann, S. M.; Richardson, R. D.; Page, T. K.; Schmidt, R. K.; Holland, E.; Mohammed, U.; Paradine, S. M.; French, A.N.; Richter, C.; Bahar, A. M.; Witulski, B.; Wirth, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 5315. (i) Yu, J.; Cui, J.; Hou, X.-S.; Liu, S.-S.; Gao, W.-C.; Jiang, S.; Tian, J.; Zhang, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 2039. (j) Richardson, R. D.; Page, T. K.; Altermann, S. M.; Paradine, S. M.; French, A. N.; Wirth, T. *Synlett* **2007**, 538. (k) Wirth, T.; Hirt, U. H. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 23. (l) Hirt, U. H.; Schuster, M. F. H.; French, A. N.; Wiest, O. G.; Wirth, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1569. (m) Hirt, U. H.; Spingle, B.; Wirth, T. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7674.
- 66 Beaulieu, S.; Legault, C. Y. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 11206.
- 67 Basdevant, B.; Legault, C. Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6897.
- 68 Yamamoto, Y.; Togo, H. *Synlett* **2006**, 798.
- 69 *Spartan for Windows, Macintosh and Linux*, Wavefunction Inc. & Q-Chem, **2010**, **2014**, **2016**.
- 70 (a) Li, X.; Frisch, M. J. *J. Chem. Theory and Comput.* **2006**, *2*, 835. (b) Schlegel, H. B. *Theor. Chem. Acc.* **1984**, *66*, 333. (c) Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- 71 Casadei, M. A.; Galli, G.; Mandolini, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1051.
- 72 (a) Mayr, H.; Pock, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, *2*, 91-92. (b) Mayr, H.; Pock, R. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4211.
- 73 (a) Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A.G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc.* **1987**, *12*. (b) Alcock, N.W.; Countryman, R.M. *J. Chem. Soc.* **1977**, *3*, 217. (c) Perkins, C.W.; Martin, J.C.; Arduengo, A.J.; Lau, W.; Alegria, A.; Kochi, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7753. (d) *Onium Ions*; Olah, G.A.; Laali, K.K.; Wang, Q.; Prakash, G.K.S., Ed.; Wiley: New York, **1998**, 528 pages. (e) Pirkuliev, N.S.; Brel, V.K.; Zefirov, N.S. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 105.
- 74 Basdevant, B.; Legault, C. Y. *Org. Lett.* **2015**, *21*, 4918.

- 75 De Kimpe, N.; Verhe, R.; dans *The Chemistry of α -Haloketones, α -Haloaldehydes and α -Haloimines*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, **1998**, p 496.
- 76 (a) Gonzalez-de-Castro, A.; Xiao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8206. (b) VanBrunt, M. P.; Ambenge, R. O.; Weinreb, S. M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3323. (c) Huang, B.; Gupton, J. T.; Hansen, K. C.; Idoux, J. P. *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 165. (d) Leanna, M. R.; Morton, H. E. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4485. (e) Morton, H. E.; Leanna, M. R. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4481. (f) Duncan, E.; Drueckhammer, D. G. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1733. (g) Hsiao, C.-N.; Leanna, M. R.; Bhagavatula, L.; DeLara, E.; Zydowski, T. M.; Morton, H. E. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 3507.
- 77 Jobin-Des Lauriers, A.; Legault, C. Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 108.
- 78 (a) Combariza, J. E.; Kestner, N. R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2851. (b) Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9703. (c) Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 408.
- 79 Palascak, M.W.; Shields, G. C. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3692.
- 80 (a) Moser, E.; Fischer, E. O. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 1, 209. (b) Knauss, L.; Fischer, E. O. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 3, C71.
- 81 Hoffmann, R.; Zeiss, G.D.; Van Dine, G.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485.
- 82 (a) Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361. (b) Arduengo III, A. *J. Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
- 83 Heinemann, C.; Thiel, W. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11.
- 84 (a) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42. (b) Wanzlick, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1960**, *72*, 494. (c) Wanzlick, H.W.; Schoenherr, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
- 85 Arnold, P. L.; Edworthy, I. S.; Liddle, S. T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732.
- 86 Vora, H. U.; Rovis, T. *Aldrichimica Acta* **2011**, *44*, 3.
- 87 (a) Vora, H. U.; Wheeler, P.; Rovis, T. *Adv. Synth. Catal* **2012**, *354*, 1617. (b) *Asymmetric Synthesis II: More Methods and Applications*; Mahatthananchai, J.; Bode, J. W., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Allemagne, **2013**, p. 67.
- 88 (a) Fischer, C.; Smith, S. W.; Powell, D. A; Fu, G. C *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1472. (b) Matsuoka, S.-i.; Washio, A.; Katada, A.; Ichioka, K.; Takagi, K; Suzuki, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3722. (c) Biju, A. T.; Padmanaban, M.; Wurcz, N. E.; Glorius, F. *Angew. Chem.* **2001**, *123*, 8562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8412.
- 89 Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.

- 90 (a) Yoshida, Z.-i.; Tawara, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2573. (b) Yoshida, Z.-i.; *Top. Curr. Chem.* **1973**, 40, 47. (c) Yoshida, Z.-i.; Konishi, H.; Sawada, S.-i.; Ogoshi, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 850. (d) Bandar, J. S.; Lambert, T. H. *Synthesis*, **2013**, 45, 2485.
- 91 (a) Yoshida, Z.-i.; Konishi, H.; Kamitori, Y.; Ogoshi, H. *Chem. Lett.*, **1977**, 1341. (b) Yooshida, Z.-i. *Pure & Appl. Chem.*, **1982**, 54, 1059.
- 92 (a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science*, **2006**, 312, 722. (b) Lavallo, V.; Ishida, Y.; Donnaieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6652.
- 93 (a) Johnson, L. E.; Dupré, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11066. (b) Johnson, L. E.; Dupré, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 7448.
- 94 Holschumacher, D.; Hrib, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Chem. Commun.* **2007**, 3661.
- 95 Wilde, M. M. D.; Gravel, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12651.
- 96 Pour une revue sur les réactions intermoléculaires de Stetter, voir: (a) Stetter, H. *Angew. Chem.* **1976**, 88, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 639. (b) Stetter, H.; Kuhlmann, H. *Org. React.* **1991**, 40, 407. (c) *Comprehensive Organic Synthesis II*; Holmes, J. M.; Gravel, M., Ed.; Elsevier, Amsterdam, **2014**, p. 1384.
- 97 (a) DiRocco, D. A.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11249. (b) Enders, D.; Henseler, A. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1749. (c) Sánchez-Larios, E.; Thai, K.; Bilodeau, F.; Gravel, M. *Org. Lett.* **2011**, 13, 4942.
- 98 (a) Lyngvi, E.; Bode, J. W.; Schoenebeck, F. *Chem Sci.* **2012**, 3, 2346. (b) Reddi, Y.; Sunoj, R. B. *Org. Lett.* **2012**, 14, 2810. (c) Liu, T.; Han, S.-M.; Han, L.-L.; Wang, L.; Cui, X.-Y.; Du, C.-Y.; Bi, S. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 3654. (d) Langdon, S. M.; Legault, C. L.; Gravel, M. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 3597. (e) Zhang, W.; Wang, Y.; Wei, D.; Tang, M.; Zhu, X. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 6577. (f) Wang, Y.; Qiao, Y.; Wei, D.; Tang, M. *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 1987.
- 99 Cheong, P. H.-Y.; Legault, C. L.; Um, J. M.; Çelebi-Ölçüm, N.; Houk, K. N. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 5042.
- 100 Wang, Y.; Zheng, L.; Wei, D.; Tang, M. *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 874.
- 101 Hawkes, K. J.; Yates, B. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5563.
- 102 Lai, C.-L.; Lee, H. M.; Hu, C.-H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6265.
- 103 Maki, B. E.; Patterson, E. V.; Cramer, C. J.; Scheidt, K. A. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3942.
- 104 Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378.
- 105 Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- 106 Kozuch, S.; Shaik, S. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 6032.

- ¹⁰⁷ Gronert, S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3065.
- ¹⁰⁸ Ramanjaneyulu, B. T.; Mahesh, S.; Anand, R. V. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3952.
- ¹⁰⁹ Berkessel, A.; Elfert, S. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 571.

ANNEXE 1 : COORDONNÉES, ÉNERGIES ET CORRECTIONS THERMIQUES POUR LES
MOLÉCULES DU CHAPITRE 1

1-ET-CYC-C5-CG1

C	0.008532	-0.564795	-3.220484
H	0.941996	-0.279753	-3.722008
C	-1.959410	0.272830	-1.956879
H	-2.634674	0.197925	-2.815543
H	-2.332737	1.064246	-1.298683
H	-0.661134	-0.898242	-4.020664
C	-0.553021	0.634118	-2.460048
H	-0.595821	1.508662	-3.113843
C	0.134780	-3.133423	-2.791539
O	-0.180827	-3.317269	-3.955032
H	0.104837	0.877409	-1.617736
C	0.409921	-4.255742	-1.855000
C	0.869142	-6.454964	-0.196106
C	0.445547	-5.550142	-2.392388
C	0.608123	-4.069694	-0.480028
C	0.833571	-5.169213	0.344805
C	0.676906	-6.644895	-1.567088
H	0.291672	-5.683823	-3.458578
H	0.577801	-3.081434	-0.031644
H	0.984541	-5.020225	1.409474
H	0.708621	-7.644414	-1.989051
H	1.052189	-7.308964	0.449389
C	-1.947422	-1.031069	-1.218244
C	0.259766	-1.704531	-2.302558
H	0.499003	-1.507732	-1.264945
I	3.093778	-1.839856	-2.472990
C	3.730071	-3.358201	-1.180509
C	4.559032	-5.370650	0.530982
C	3.883555	-4.651646	-1.679960
C	3.983487	-3.049388	0.155940
C	4.401372	-4.069826	1.010760
C	4.302193	-5.658691	-0.810315
H	3.677936	-4.871645	-2.722737
H	3.857050	-2.036749	0.524623
H	4.601819	-3.842783	2.053341
H	4.420691	-6.670806	-1.185476
H	4.882501	-6.160355	1.202026
H	-1.590237	-1.030811	-0.187001
C	-2.427090	-2.186122	-1.742654
H	-2.795361	-2.162811	-2.770157
C	-2.629279	-3.458107	-0.990171
H	-2.278760	-4.327125	-1.556674
H	-3.707354	-3.599519	-0.839563

H -2.142806 -3.438572 -0.012041

SCF energy: -861.376975400

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -374 cm-1

Zero-point correction: 0.367036

Enthalpy correction: 0.389389

Free energy correction: 0.314989

1-ET-CYC-C5-CG2

C	-2.881008	-2.118912	-1.502792
C	-0.356988	-0.406125	-3.081253
H	0.567710	-0.078235	-3.570504
C	-2.319503	0.357520	-1.759681
H	-3.018091	0.337891	-2.600252
H	-2.680772	1.111060	-1.050718
H	-1.030671	-0.714686	-3.887801
C	-0.927906	0.755689	-2.267583
H	-0.985757	1.654104	-2.887518
C	-0.341223	-2.983179	-2.702438
O	-0.726285	-3.133415	-3.850542
H	-0.261584	0.974481	-1.424943
C	-0.102433	-4.136037	-1.790453
C	0.272285	-6.382892	-0.173856
C	-0.185965	-5.422532	-2.339773
C	0.173423	-3.982221	-0.425198
C	0.355980	-5.104222	0.379030
C	0.003607	-6.541584	-1.535531
H	-0.399335	-5.531970	-3.398467
H	0.231064	-2.999199	0.031772
H	0.565200	-4.979431	1.437013
H	-0.057404	-7.535647	-1.967129
H	0.421082	-7.255678	0.455110
C	-3.549930	-2.254182	-2.837498
H	-3.209518	-1.520310	-3.569189
H	-4.634590	-2.138328	-2.710651
H	-3.380234	-3.257987	-3.240527
C	-3.026032	-3.304432	-0.596441
H	-2.697998	-4.228474	-1.085004
H	-4.093425	-3.431124	-0.370769
H	-2.485248	-3.176617	0.343803
C	-2.285117	-0.971737	-1.065857
H	-1.861570	-0.983266	-0.060605
C	-0.084353	-1.578525	-2.208687
H	0.205838	-1.411939	-1.178402
I	2.667933	-1.892674	-2.599038
C	3.270999	-3.392897	-1.268382
C	4.041388	-5.381410	0.496903
C	3.359267	-4.707592	-1.726361
C	3.560882	-3.050866	0.052300
C	3.948161	-4.059834	0.934821
C	3.749685	-5.702342	-0.829795
H	3.124786	-4.953058	-2.757248
H	3.484176	-2.022136	0.388805

H	4.174930	-3.807521	1.966165
H	3.817873	-6.730613	-1.172003
H	4.340971	-6.161920	1.189465

 SCF energy: -900.680260891
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 1 imaginary frequency: -369 cm-1
 Zero-point correction: 0.395530
 Enthalpy correction: 0.419119
 Free energy correction: 0.341797

1-ET-CYC-C5-CG3

C	0.011050	-0.447774	-3.093448
H	0.957236	-0.128595	-3.547008
C	-2.007056	0.321289	-1.851357
H	-2.676743	0.344616	-2.716991
H	-2.376664	1.045897	-1.118666
H	-0.624891	-0.770435	-3.924717
C	-0.594624	0.717638	-2.311445
H	-0.638235	1.613259	-2.936018
C	0.103191	-3.030113	-2.631901
O	-0.173242	-3.250289	-3.800126
H	0.041462	0.943963	-1.448131
C	0.293261	-4.121927	-1.638793
C	0.629202	-6.265756	0.123028
C	0.071168	-5.436222	-2.073797
C	0.682830	-3.890692	-0.311449
C	0.851240	-4.960801	0.563388
C	0.236549	-6.502646	-1.197430
H	-0.234561	-5.607049	-3.101393
H	0.874165	-2.886720	0.053930
H	1.160345	-4.774628	1.587318
H	0.058644	-7.517534	-1.539577
H	0.762467	-7.098533	0.807429
C	-2.036196	-1.057112	-1.253956
C	0.237589	-1.597077	-2.177846
H	0.439075	-1.391690	-1.132966
I	3.068739	-1.724727	-2.333573
C	3.701503	-3.425028	-1.291024
C	4.482323	-5.685583	0.104496
C	3.634679	-4.667898	-1.921745
C	4.154692	-3.288267	0.020962
C	4.549642	-4.432579	0.714882
C	4.027199	-5.801279	-1.210125
H	3.277268	-4.752848	-2.943171
H	4.195547	-2.313278	0.495469
H	4.904327	-4.340060	1.736829
H	3.971874	-6.775147	-1.687205
H	4.784040	-6.572551	0.653035
H	-1.734151	-1.175173	-0.213624
C	-2.561617	-2.107963	-1.943428
H	-2.852572	-1.920822	-2.978808
C	-2.832088	-3.461763	-1.470467
C	-3.380270	-6.097547	-0.687789
C	-3.298756	-4.403840	-2.402459
C	-2.650828	-3.859217	-0.133197

C	-2.919214	-5.167105	0.250786
C	-3.572966	-5.713207	-2.014360
H	-3.443498	-4.098816	-3.435916
H	-2.297801	-3.143959	0.604211
H	-2.770535	-5.466774	1.283986
H	-3.932657	-6.431210	-2.744877
H	-3.588542	-7.118330	-0.381066

 SCF energy: -1053.059181340
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 1 imaginary frequency: -395 cm-1
 Zero-point correction: 0.421407
 Enthalpy correction: 0.446540
 Free energy correction: 0.366256

1-ET-CYC-C5-Si

C	0.953188	-0.864841	-2.790113
H	2.037716	-0.716064	-2.739317
C	-1.154704	-0.190925	-1.611491
H	-1.656069	-0.030459	-2.573357
H	-1.591159	0.509423	-0.887274
H	0.611715	-0.598069	-3.792405
C	0.341198	0.075798	-1.731392
H	0.549295	1.107369	-2.027714
C	-0.135857	-3.093744	-3.551516
O	-0.489719	-2.534923	-4.576887
H	0.826763	-0.099780	-0.764920
C	-0.451225	-4.525082	-3.287184
C	-1.133056	-7.207000	-2.903008
C	-1.270666	-5.184610	-4.212611
C	0.026251	-5.218742	-2.168289
C	-0.313718	-6.556040	-1.979618
C	-1.612407	-6.519334	-4.020770
H	-1.637035	-4.638842	-5.076351
H	0.064893	-7.090098	-1.113527
H	-2.249711	-7.024175	-4.740017
H	-1.395308	-8.250276	-2.753594
C	-1.377973	-1.591163	-1.136201
C	0.646782	-2.293947	-2.529225
H	0.908763	-2.734608	-1.573808
I	3.070619	-3.376588	-3.500630
C	2.899277	-5.462917	-3.570279
C	2.614707	-8.216454	-3.631095
C	2.261011	-6.054050	-4.661016
C	3.402159	-6.219442	-2.512188
C	3.257438	-7.606732	-2.553313
C	2.119434	-7.441461	-4.681373
H	1.873765	-5.447222	-5.473556
H	3.891271	-5.739578	-1.670816
H	3.644443	-8.207268	-1.735758
H	1.617317	-7.913084	-5.520738
H	2.498644	-9.295644	-3.653027
H	-0.905969	-1.865017	-0.189540
C	-2.261039	-2.468983	-1.685057
H	-2.755724	-2.182081	-2.616412
C	-2.689905	-3.731064	-1.061086
H	-1.975686	-4.075970	-0.303767
H	-2.848928	-4.524333	-1.802434
C	-5.655981	-2.953082	-1.436900
H	-5.408766	-1.975853	-1.866235

H	-6.645591	-2.872769	-0.972917
H	-5.725444	-3.677838	-2.255729
C	-4.830716	-5.129527	0.602705
H	-4.921643	-5.910469	-0.160276
H	-5.789118	-5.056902	1.129150
C	-4.163207	-2.159016	1.146400
H	-3.342435	-2.408474	1.828585
H	-5.077722	-2.060428	1.742117
H	-3.947889	-1.182474	0.698366
H	0.672429	-4.736053	-1.441258
H	-4.071533	-5.447508	1.325749
Si	-4.374674	-3.480885	-0.170079

SCF energy: -1269.960944980

Geometry optimization at
M062X(SMD,CH3CN)/6-
31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -374 cm⁻¹

Zero-point correction: 0.468181

Enthalpy correction: 0.498303

Free energy correction: 0.405240

1-ET-CYC-C6-CG1

H	-1.274122	-1.956963	-0.093645
C	-0.322961	-2.065908	-0.600325
I	0.562556	-1.436764	2.028996
C	1.790442	-3.091952	2.417565
C	3.380797	-5.309726	2.886561
C	2.981150	-3.233987	1.705643
C	1.378050	-4.033674	3.360267
C	2.188281	-5.144944	3.593317
C	3.774347	-4.357396	1.946442
H	3.286278	-2.488613	0.978001
H	0.444052	-3.907647	3.898422
H	1.877488	-5.886048	4.323591
H	4.701797	-4.481727	1.395773
H	4.002473	-6.180761	3.069201
C	-1.867308	-2.139041	-2.616775
H	-1.182953	-2.037875	-3.462076
C	-2.584236	-0.887911	-2.194862
H	-3.037277	-1.022430	-1.204190
H	-3.413537	-0.742775	-2.900100
C	0.314501	-0.895920	-1.280700
H	1.287626	-0.733282	-0.805176
C	-1.692310	0.358552	-2.242123
H	-1.268513	0.439848	-3.251589
H	-2.313498	1.246148	-2.087353
H	0.567762	-1.177757	-2.309332
C	-0.549449	0.364004	-1.224452
H	0.086665	1.234361	-1.409906
C	0.384000	-3.403354	-0.633235
O	1.359603	-3.499206	-1.358893
C	-0.093063	-4.540908	0.201461
C	-0.866761	-6.748301	1.725236
C	0.695948	-5.698825	0.215489
C	-1.273845	-4.494523	0.954100
C	-1.657950	-5.598245	1.711586
C	0.310738	-6.798015	0.975655
H	1.610391	-5.723789	-0.369090
H	-1.899748	-3.607465	0.962149
H	-2.573515	-5.558839	2.292987
H	0.929267	-7.690037	0.989273
H	-1.166831	-7.604734	2.321591
C	-2.089334	-3.388261	-2.142087
H	-2.783530	-3.517309	-1.310297
C	-1.545947	-4.623563	-2.785152
H	-0.734734	-4.390497	-3.480274

H	-2.351272	-5.110481	-3.349578
H	-1.196853	-5.353289	-2.048133
H	-0.947572	0.472325	-0.205965

 SCF energy: -900.670215833

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -425 cm-1

Zero-point correction: 0.396520

Enthalpy correction: 0.419974

Free energy correction: 0.342990

1-ET-CYC-C6-CG2

H	-1.035083	-1.894777	-0.067708
C	-0.179167	-1.943013	-0.731425
I	1.262935	-1.337178	1.542871
C	1.082321	-2.892028	2.931433
C	0.836397	-4.961996	4.751459
C	1.989892	-3.950345	2.879163
C	0.056323	-2.844609	3.874790
C	-0.058695	-3.892143	4.789151
C	1.858212	-4.988814	3.800818
H	2.779176	-3.968255	2.134297
H	-0.640177	-2.012763	3.896624
H	-0.852429	-3.868288	5.529561
H	2.555308	-5.820820	3.768738
H	0.739145	-5.774726	5.464635
C	-1.990556	-2.267388	-2.390489
H	-1.297479	-2.182052	-3.228009
C	-2.733190	-1.015167	-1.992715
H	-3.013070	-1.051571	-0.932192
H	-3.677521	-0.995313	-2.554168
C	0.257601	-0.731205	-1.500300
H	1.256911	-0.437431	-1.155184
C	-1.953500	0.268889	-2.281265
H	-1.649196	0.271696	-3.336286
H	-2.616021	1.128491	-2.138983
H	0.429337	-1.030706	-2.540199
C	-0.714902	0.444142	-1.402826
H	-0.187242	1.354246	-1.702999
C	0.542392	-3.250533	-0.971189
O	1.356533	-3.290627	-1.879213
C	0.257607	-4.437052	-0.117835
C	-0.219728	-6.752121	1.371113
C	1.051316	-5.576424	-0.310700
C	-0.769723	-4.462433	0.833329
C	-1.010704	-5.620286	1.569672
C	0.816538	-6.727267	0.433605
H	1.846196	-5.547979	-1.049362
H	-1.391634	-3.590543	1.010956
H	-1.812203	-5.634626	2.302164
H	1.435947	-7.605771	0.282490
H	-0.406089	-7.651585	1.950589
C	-2.327058	-3.528485	-1.995801
C	-1.751578	-4.733954	-2.672009
H	-0.920640	-4.481264	-3.335509
H	-2.540997	-5.208172	-3.270774

H	-1.426086	-5.480794	-1.939238
H	-1.013237	0.579729	-0.354589
C	-3.397334	-3.782546	-0.977590
H	-3.415286	-3.027412	-0.187313
H	-3.292337	-4.772840	-0.527229
H	-4.374023	-3.748291	-1.480661

 SCF energy: -939.972981603
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 1 imaginary frequency: -446 cm-1
 Zero-point correction: 0.424121
 Enthalpy correction: 0.448989
 Free energy correction: 0.369258

1-ET-CYC-C6-CG3

H	-1.227794	-1.833729	-0.070685
C	-0.296985	-1.887623	-0.623396
I	0.718979	-1.198737	1.966231
C	1.951929	-2.854357	2.332600
C	3.538944	-5.084625	2.754150
C	3.142981	-2.982893	1.618903
C	1.538482	-3.815845	3.255111
C	2.345318	-4.934228	3.462732
C	3.935489	-4.111608	1.837022
H	3.447793	-2.223380	0.905995
H	0.604499	-3.700157	3.795433
H	2.032121	-5.691473	4.175246
H	4.863719	-4.224615	1.285287
H	4.158573	-5.960964	2.917389
C	-1.854056	-2.272436	-2.571249
H	-1.135372	-2.183594	-3.386417
C	-2.672049	-1.045841	-2.270036
H	-3.124381	-1.130045	-1.273658
H	-3.501734	-1.038251	-2.989880
C	0.212553	-0.695589	-1.364170
H	1.153700	-0.394786	-0.889635
C	-1.896882	0.265640	-2.422506
H	-1.462333	0.296878	-3.430292
H	-2.600792	1.100833	-2.354829
H	0.514512	-1.006775	-2.371627
C	-0.781590	0.464962	-1.395973
H	-0.238455	1.384052	-1.634583
C	0.494501	-3.171595	-0.675876
O	1.461482	-3.200829	-1.420391
C	0.094742	-4.349995	0.139725
C	-0.566145	-6.647179	1.581682
C	0.891939	-5.497317	0.039462
C	-1.035081	-4.357818	0.968104
C	-1.362248	-5.505078	1.685981
C	0.561953	-6.642111	0.757887
H	1.764092	-5.481830	-0.607152
H	-1.668585	-3.481220	1.062401
H	-2.239039	-5.507554	2.325937
H	1.182194	-7.529558	0.676733
H	-0.823987	-7.540405	2.142966
C	-2.114635	-3.500765	-2.051317
H	-2.866036	-3.569916	-1.262609
H	-1.208741	0.598365	-0.393016
C	-1.534132	-4.774706	-2.478924

C	-0.460499	-7.272850	-3.173238
C	-0.463863	-4.862771	-3.386517
C	-2.056115	-5.958273	-1.929292
C	-1.528905	-7.198073	-2.277362
C	0.067988	-6.103126	-3.725797
H	-0.036291	-3.962955	-3.818759
H	-2.877418	-5.895222	-1.219417
H	-1.942781	-8.103336	-1.843425
H	0.899173	-6.158700	-4.422234
H	-0.040126	-8.237701	-3.440514

 SCF energy: -1092.353631970

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency:	-428 cm-1
Zero-point correction:	0.450257
Enthalpy correction:	0.476567
Free energy correction:	0.393565

1-ET-CYC-C6-Si

C	-0.228677	-1.697731	-0.688942
I	0.699208	-1.052791	1.844871
C	1.955869	-2.680644	2.252898
C	3.583482	-4.864226	2.745911
C	3.166641	-2.789202	1.570062
C	1.541314	-3.637797	3.179123
C	2.369957	-4.732569	3.423645
C	3.979327	-3.895822	1.823534
H	3.470959	-2.031733	0.854816
H	0.591886	-3.536446	3.694854
H	2.057915	-5.486550	4.140059
H	4.923058	-3.994692	1.295998
H	4.219795	-5.722659	2.937619
C	-1.774012	-2.062502	-2.667443
H	-1.051461	-1.960074	-3.480770
C	-2.603681	-0.847810	-2.341220
H	-3.054273	-0.956934	-1.345692
H	-3.437268	-0.822618	-3.056361
C	0.281606	-0.493213	-1.420462
H	1.225893	-0.190852	-0.956174
C	-1.837392	0.473104	-2.460386
H	-1.402602	0.530715	-3.467122
H	-2.546359	1.302717	-2.374773
H	0.566229	-0.794036	-2.435153
C	-0.721617	0.660607	-1.431308
H	-0.186434	1.588637	-1.653577
C	0.548003	-2.989384	-0.773109
O	1.511377	-3.018720	-1.521939
C	0.149414	-4.173697	0.039016
C	-0.490985	-6.470111	1.493715
C	0.982679	-5.298127	-0.016101
C	-1.006072	-4.204138	0.830161
C	-1.325193	-5.352111	1.551169
C	0.664741	-6.441542	0.710167
H	1.877716	-5.264139	-0.629569
H	-1.665419	-3.344007	0.893770
H	-2.223320	-5.372089	2.160338
H	1.318084	-7.307656	0.669457
H	-0.740157	-7.361682	2.061376
C	-2.008045	-3.312233	-2.188622
H	-2.747715	-3.424445	-1.392589
C	-1.433919	-4.553360	-2.751512
H	-0.461498	-4.374618	-3.229260
H	-1.322228	-5.332715	-1.988719

H	-1.148331	0.773540	-0.425184
Si	-2.595946	-5.245742	-4.110551
C	-2.592747	-4.050811	-5.560189
H	-1.580853	-3.909280	-5.956449
H	-2.985480	-3.069824	-5.269796
H	-3.221241	-4.435221	-6.371836
C	-4.331095	-5.401860	-3.407893
H	-4.340241	-6.010744	-2.496737
H	-5.001248	-5.873111	-4.135727
H	-4.745069	-4.417469	-3.161114
C	-1.924735	-6.920839	-4.629809
H	-0.897172	-6.835234	-5.000375
H	-2.537481	-7.350215	-5.430504
H	-1.925339	-7.624493	-3.790058
H	-1.185247	-1.663906	-0.182334

 SCF energy: -1309.254988880

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -426 cm-1

Zero-point correction: 0.498098

Enthalpy correction: 0.529021

Free energy correction: 0.435792

1-ET-SN2-C5-CG1

H	0.456889	-0.637577	-1.065769
C	0.346569	-1.345754	-0.253872
C	0.622151	-0.938228	1.184575
O	0.585288	-1.804875	2.037638
O	2.492589	-1.476746	-0.421715
S	3.161302	-0.638660	-1.489310
C	5.826539	3.936065	1.512199
H	6.096635	4.752604	0.838446
H	6.728777	3.603494	2.034422
H	5.139517	4.331954	2.268432
O	2.162136	-0.016840	-2.383575
O	4.220592	-1.394039	-2.178784
I	-2.200716	-0.420550	-0.167296
C	0.092325	-2.779588	-0.552809
H	-0.729611	-3.143889	0.076284
H	0.976449	-3.327742	-0.205000
C	-0.171705	-3.047106	-2.029954
H	0.740510	-2.837520	-2.602789
H	-0.944686	-2.359656	-2.397835
C	-0.618082	-4.492058	-2.267952
H	-1.542785	-4.688128	-1.706788
C	-3.213478	-2.213274	-0.553239
C	-4.565561	-4.574289	-1.066767
C	-3.730212	-2.433952	-1.830495
C	-3.356449	-3.148530	0.471197
C	-4.036282	-4.338074	0.201624
C	-4.414767	-3.623175	-2.077722
H	-3.602441	-1.695844	-2.615827
H	-2.949273	-2.956239	1.459044
H	-4.151289	-5.075395	0.990098
H	-4.824616	-3.805014	-3.066657
H	-5.095715	-5.499895	-1.269203
C	3.950267	0.694836	-0.602260
C	5.187968	2.798923	0.760135
C	4.231245	1.879114	-1.277224
C	4.287421	0.539261	0.741783
C	4.901076	1.592112	1.413649
C	4.849097	2.924511	-0.591424
H	3.954728	1.993133	-2.321403
H	4.049917	-0.385696	1.258739
H	5.153124	1.481778	2.465880
H	5.063844	3.853852	-1.112437
C	0.951635	0.479566	1.505171
C	1.644515	3.089176	2.222033

C	1.260885	0.786877	2.836981
C	0.988520	1.488447	0.534421
C	1.333080	2.789864	0.895763
C	1.606898	2.085540	3.194026
H	1.233710	-0.002720	3.581301
H	0.768912	1.275611	-0.507893
H	1.366576	3.566584	0.137848
H	1.850913	2.316928	4.226196
H	1.919658	4.102899	2.498582
H	0.152808	-5.163870	-1.864010
C	-0.835217	-4.789291	-3.724464
H	-0.002922	-4.555280	-4.393259
C	-1.953795	-5.305442	-4.242149
H	-2.780481	-5.539863	-3.568672
C	-2.171351	-5.598782	-5.697243
H	-2.378210	-6.663020	-5.857521
H	-1.295476	-5.325041	-6.292950
H	-3.036847	-5.047689	-6.082600

 SCF energy: -1756.120543730

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -460 cm-1

Zero-point correction: 0.500246

Enthalpy correction: 0.534454

Free energy correction: 0.431773

1-ET-SN2-C5-CG2

H	-0.162950	-0.053023	-1.760918
C	0.176340	-0.742920	-1.000611
C	0.773204	-0.232661	0.300093
O	1.184820	-1.056243	1.095478
O	2.015761	-0.148189	-2.001233
S	3.427965	-0.625090	-1.744839
C	5.230974	2.829927	2.929730
H	4.708296	2.531362	3.843395
H	5.016042	3.883624	2.734546
H	6.305486	2.734921	3.121333
O	4.293200	-0.307853	-2.893983
O	3.460393	-2.031323	-1.302693
I	-2.386909	-0.424984	-0.035761
C	0.181945	-2.196293	-1.255947
H	-0.220472	-2.713330	-0.374229
H	1.242441	-2.490391	-1.274993
C	-0.540786	-2.614745	-2.531680
H	0.010559	-2.238985	-3.402710
H	-1.537584	-2.157023	-2.556781
C	-0.680531	-4.142470	-2.611720
H	-1.306750	-4.392848	-3.475911
H	-1.216445	-4.489610	-1.719583
C	1.377314	-5.409959	-1.782179
C	0.960675	-5.495153	-0.337120
H	-0.062005	-5.154950	-0.160603
H	1.631586	-4.884351	0.281733
H	1.049153	-6.526128	0.026350
C	0.652886	-4.827715	-2.750578
H	1.085620	-4.799938	-3.752577
C	-2.893458	-2.459107	0.028189
C	-3.548785	-5.150612	0.097276
C	-3.760662	-2.971709	-0.937433
C	-2.348096	-3.265171	1.027538
C	-2.681630	-4.620974	1.052251
C	-4.088178	-4.326592	-0.892266
H	-4.171086	-2.329796	-1.710279
H	-1.678580	-2.848690	1.773787
H	-2.258616	-5.258228	1.822862
H	-4.763172	-4.735838	-1.637651
H	-3.804898	-6.205187	0.123190
C	4.005054	0.366217	-0.376294
C	4.815138	1.968304	1.767005
C	4.137538	1.743168	-0.556225
C	4.280476	-0.222249	0.853871

C	4.686168	0.583211	1.917909
C	4.539026	2.535427	0.515122
H	3.916334	2.194097	-1.520010
H	4.162199	-1.293906	0.976234
H	4.892395	0.129223	2.884249
H	4.628564	3.610834	0.383266
C	0.841885	1.231765	0.564593
C	1.035537	3.949424	1.172886
C	1.218849	1.640364	1.849945
C	0.557924	2.190811	-0.416067
C	0.656902	3.546081	-0.108959
C	1.314162	2.995144	2.153667
H	1.436390	0.888307	2.602166
H	0.287771	1.896006	-1.424286
H	0.445841	4.287228	-0.873324
H	1.610684	3.306891	3.150725
H	1.113957	5.007000	1.406953
C	2.726534	-6.013851	-2.074185
H	3.501664	-5.537942	-1.460696
H	3.002258	-5.902253	-3.126382
H	2.736689	-7.081555	-1.822938

 SCF energy: -1795.419522820

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -419 cm-1

Zero-point correction: 0.528053

Enthalpy correction: 0.563700

Free energy correction: 0.457993

1-ET-SN2-C5-CG3

H	0.398144	-0.848120	-1.167809
C	0.064864	-1.390874	-0.291892
C	0.155000	-0.773045	1.094850
O	-0.135817	-1.470940	2.047901
O	2.175058	-1.763056	-0.032602
S	3.129379	-1.198166	-1.061552
C	5.819340	3.506079	1.709696
H	5.068625	4.091035	2.252792
H	6.311659	4.166997	0.992547
H	6.561543	3.170879	2.440549
O	2.398988	-0.633638	-2.215705
O	4.177313	-2.172150	-1.410510
I	-2.326628	-0.211634	-0.819094
C	-0.317627	-2.821919	-0.410464
H	-1.262067	-2.993167	0.120909
H	0.430894	-3.386391	0.158956
C	-0.390145	-3.310363	-1.852463
H	0.613919	-3.287154	-2.294355
H	-1.016776	-2.629666	-2.443381
C	-0.962569	-4.728778	-1.929175
H	-1.970356	-4.744447	-1.491253
C	-3.487178	-1.945859	-1.026021
C	-5.019615	-4.235405	-1.308305
C	-3.855096	-2.361983	-2.306241
C	-3.869684	-2.650193	0.115359
C	-4.637780	-3.806382	-0.037414
C	-4.632537	-3.512056	-2.437922
H	-3.542971	-1.803101	-3.182674
H	-3.576392	-2.307647	1.102940
H	-4.937080	-4.365970	0.843368
H	-4.928286	-3.843286	-3.429011
H	-5.618479	-5.134093	-1.419946
C	3.927592	0.173077	-0.242599
C	5.177267	2.333095	1.017864
C	4.001919	0.207466	1.149384
C	4.477408	1.193467	-1.012957
C	5.099238	2.268124	-0.377496
C	4.623880	1.286756	1.769345
H	3.556106	-0.588961	1.737710
H	4.404236	1.161785	-2.096275
H	5.522325	3.071584	-0.974792
H	4.671916	1.325553	2.855212
C	0.616928	0.635523	1.251541
C	1.527506	3.241682	1.673841

C	0.746239	1.134609	2.554372
C	0.943737	1.450373	0.160445
C	1.396021	2.751344	0.374612
C	1.200768	2.431797	2.764983
H	0.494804	0.493307	3.393199
H	0.866007	1.084367	-0.859317
H	1.654221	3.376733	-0.474472
H	1.304596	2.811855	3.776513
H	1.886490	4.253788	1.836959
H	-0.332227	-5.390295	-1.317636
C	-1.010791	-5.245472	-3.336114
H	-0.070612	-5.207830	-3.888448
C	-2.117477	-5.726733	-3.917975
H	-3.037699	-5.749687	-3.332836
C	-2.243411	-6.245158	-5.293865
C	-2.601922	-7.250656	-7.902175
C	-1.167627	-6.303177	-6.196164
C	-3.497443	-6.702303	-5.726407
C	-3.677891	-7.199693	-7.016936
C	-1.346488	-6.799716	-7.484052
H	-0.183295	-5.958265	-5.893305
H	-4.339072	-6.665144	-5.038436
H	-4.658581	-7.546839	-7.329014
H	-0.502387	-6.835589	-8.166760
H	-2.736629	-7.636872	-8.908025

 SCF energy: -1947.800184950

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency:	-459 cm-1
Zero-point correction:	0.554174
Enthalpy correction:	0.591369
Free energy correction:	0.481052

1-ET-SN2-C5-Si

H	0.481017	0.368715	-2.166563
C	0.311590	-0.595746	-1.699405
C	0.327717	-0.706136	-0.184279
O	0.233949	-1.814047	0.309520
O	2.451117	-0.640567	-1.493750
S	3.290253	0.541175	-1.938910
C	6.855012	1.541791	2.891473
H	6.307587	2.037725	3.696563
H	7.705623	2.176329	2.619778
H	7.259212	0.599770	3.273411
O	2.445878	1.732510	-2.150146
O	4.168922	0.181482	-3.063800
I	-2.317768	0.083517	-1.779642
C	0.261033	-1.841446	-2.513054
H	-0.584776	-2.463904	-2.196357
H	1.151018	-2.415182	-2.225010
C	0.258044	-1.583312	-4.015810
H	1.025352	-0.834872	-4.248805
H	-0.708964	-1.157826	-4.316963
C	0.548023	-2.857835	-4.820730
H	1.500621	-3.282690	-4.479597
C	-3.055603	-1.867465	-1.934591
C	-3.990897	-4.463014	-2.148158
C	-3.511107	-2.322273	-3.171663
C	-3.054277	-2.682746	-0.802396
C	-3.522558	-3.991620	-0.921301
C	-3.987380	-3.630159	-3.267416
H	-3.496250	-1.673779	-4.041883
H	-2.693428	-2.308031	0.149938
H	-3.523097	-4.638325	-0.049378
H	-4.347335	-3.996708	-4.224153
C	4.354490	0.876258	-0.544898
C	5.969540	1.302960	1.697376
C	3.915108	1.725138	0.466411
C	5.590948	0.237172	-0.456398
C	6.388991	0.454368	0.663121
C	4.725374	1.932743	1.582223
H	2.952534	2.220819	0.380093
H	5.922882	-0.417760	-1.256225
H	7.353953	-0.040964	0.737296
H	4.384554	2.595202	2.374228
C	0.509409	0.519277	0.651629
C	0.863954	2.716578	2.342822
C	0.917777	0.331566	1.978482

C	0.286640	1.817075	0.173852
C	0.451632	2.909274	1.023684
C	1.102950	1.425424	2.818402
H	1.096220	-0.677076	2.337987
H	-0.019514	1.995917	-0.852097
H	0.267305	3.911903	0.650865
H	1.433174	1.272661	3.841255
H	1.002486	3.571467	2.998079
H	-4.355934	-5.482066	-2.232837
H	0.679342	-2.577544	-5.873130
C	-0.530880	-3.901110	-4.718934
H	-1.483191	-3.666262	-5.202099
C	-0.394419	-5.078943	-4.095598
H	0.561614	-5.294753	-3.610960
C	-1.413605	-6.175154	-4.062354
H	-2.390556	-5.809715	-4.404424
H	-1.541019	-6.559604	-3.040963
Si	-0.910113	-7.632197	-5.174055
C	-0.927976	-7.062640	-6.967426
H	-0.677023	-7.890799	-7.640221
H	-0.200303	-6.261211	-7.137820
H	-1.917290	-6.686443	-7.252617
C	-2.138451	-9.037052	-4.931093
H	-1.884279	-9.893069	-5.566507
H	-3.156423	-8.721061	-5.186047
H	-2.142472	-9.379820	-3.890232
C	0.821289	-8.205065	-4.708811
H	1.092026	-9.112050	-5.261482
H	0.890134	-8.430278	-3.638313
H	1.568194	-7.437899	-4.941588

 SCF energy: -2164.698577510

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -470 cm-1

Zero-point correction: 0.601577

Enthalpy correction: 0.643540

Free energy correction: 0.521365

1-ET-SN2-C6-CG1

H	0.044925	0.305045	-1.126935
C	-0.144774	-0.280450	-0.234050
C	-1.038505	0.257614	0.867044
O	-1.183376	-0.421296	1.866275
C	-1.719757	1.572874	0.694839
C	-3.091818	3.991444	0.453902
C	-2.771008	1.875124	1.568638
C	-1.353199	2.489594	-0.298317
C	-2.037812	3.696834	-0.413320
C	-3.457638	3.080187	1.446116
H	-3.045984	1.156108	2.334526
H	-0.522458	2.284477	-0.966842
H	-1.745619	4.409565	-1.178062
H	-4.276432	3.308219	2.121370
H	-3.625034	4.932544	0.357794
O	1.308313	1.016782	0.663670
S	2.419979	1.490112	-0.247977
C	3.688753	0.240197	-0.105656
C	5.747815	-1.635620	0.151563
C	4.399987	-0.157248	-1.233067
C	3.990771	-0.284389	1.152682
C	5.015630	-1.217126	1.272726
C	5.425394	-1.094616	-1.096786
H	4.148308	0.252021	-2.206993
H	3.424914	0.028614	2.025622
H	5.250507	-1.632456	2.249713
H	5.980659	-1.410432	-1.976302
C	6.841757	-2.659414	0.298795
H	6.430498	-3.618375	0.633197
H	7.575783	-2.340070	1.045589
H	7.360510	-2.820897	-0.649515
O	2.997593	2.752661	0.240834
O	1.984821	1.502497	-1.658850
I	-2.304503	-1.192602	-1.606183
C	-3.202619	-2.094643	0.055928
C	-4.333284	-3.245206	2.305179
C	-4.186471	-1.393792	0.753074
C	-2.775486	-3.360636	0.455508
C	-3.350021	-3.931580	1.591952
C	-4.751727	-1.982370	1.884569
H	-4.504462	-0.409506	0.423886
H	-2.013036	-3.891869	-0.105442
H	-3.025473	-4.915835	1.915241
H	-5.518919	-1.447474	2.436110

H	-4.775895	-3.696164	3.187898
C	0.571604	-1.570869	-0.025419
H	-0.125963	-2.316681	0.374471
H	1.284835	-1.380709	0.788582
C	1.303826	-2.076552	-1.266589
H	1.806331	-1.235304	-1.761362
H	0.574689	-2.477527	-1.982470
C	2.335015	-3.146827	-0.921147
H	1.846067	-3.969391	-0.380884
H	3.083094	-2.719818	-0.238930
C	3.039808	-3.703664	-2.161840
H	3.522141	-2.885279	-2.712974
H	2.279895	-4.135805	-2.828630
C	4.059863	-4.750998	-1.816157
H	3.698053	-5.598540	-1.227906
C	5.350150	-4.715237	-2.163383
H	5.711014	-3.867400	-2.749875
C	6.360724	-5.768538	-1.815956
H	7.202047	-5.339826	-1.259201
H	6.780622	-6.223219	-2.720626
H	5.913867	-6.561562	-1.208847

SCF energy: -1795.416754260

Geometry optimization at
M062X(SMD,CH3CN)/6-
31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -481 cm-1

Zero-point correction: 0.528474

Enthalpy correction: 0.564159

Free energy correction: 0.457429

1-ET-SN2-C6-CG2

H	0.139803	0.241666	-1.036096
C	-0.080992	-0.384175	-0.178526
C	-0.997282	0.106008	0.928319
O	-1.158782	-0.621031	1.890664
C	-1.675884	1.428594	0.813962
C	-3.036889	3.862603	0.690370
C	-2.704174	1.706914	1.723131
C	-1.330047	2.375092	-0.158417
C	-2.008510	3.590436	-0.213548
C	-3.384586	2.919567	1.659643
H	-2.965514	0.963378	2.470025
H	-0.522043	2.188424	-0.859610

H	-1.732012	4.326327	-0.962076
H	-4.184720	3.129100	2.362694
H	-3.565302	4.809966	0.640740
O	1.407529	0.795915	0.791203
S	2.324135	1.628639	-0.077589
C	3.820445	0.665589	-0.228382
C	6.215729	-0.759476	-0.466588
C	4.739793	1.021494	-1.216944
C	4.077095	-0.393583	0.636183
C	5.272961	-1.103274	0.507415
C	5.927846	0.308352	-1.329951
H	4.525472	1.843432	-1.894237
H	3.350066	-0.667191	1.394865
H	5.474894	-1.935371	1.177555
H	6.646621	0.582858	-2.098087
C	7.519742	-1.501812	-0.591859
H	8.361870	-0.833665	-0.382467
H	7.654882	-1.887346	-1.607520
H	7.567747	-2.341167	0.106041
O	2.685911	2.894875	0.578955
O	1.777266	1.775159	-1.443428
I	-2.187682	-1.192029	-1.671294
C	-3.186900	-2.130464	-0.089248
C	-4.450725	-3.338187	2.057081
C	-4.161546	-1.419022	0.610549
C	-2.833517	-3.434089	0.258144
C	-3.475158	-4.033998	1.342521
C	-4.793994	-2.036566	1.689841
H	-4.421485	-0.405014	0.323150
H	-2.076464	-3.972457	-0.303289
H	-3.208506	-5.047945	1.624297
H	-5.554692	-1.493796	2.242716
H	-4.945545	-3.811659	2.899313
C	0.610978	-1.694683	-0.003326
H	-0.129244	-2.467084	0.239874
H	1.227128	-1.594955	0.898975
C	1.466027	-2.091285	-1.200767
H	2.204541	-1.302561	-1.398756
H	0.830071	-2.163496	-2.093469
C	2.180929	-3.419794	-0.973414
H	1.435416	-4.207750	-0.798355
H	2.795149	-3.359762	-0.063451
C	3.076675	-3.818124	-2.153672
H	3.872456	-3.071773	-2.263366
H	2.480629	-3.779487	-3.074532
C	3.641491	-5.204885	-1.994381
H	2.973198	-6.017938	-2.284211

C	4.841552	-5.539730	-1.496210
C	5.261552	-6.980375	-1.363641
H	5.493537	-7.221605	-0.319023
H	6.174831	-7.171349	-1.940634
H	4.483024	-7.664523	-1.712306
C	5.864371	-4.544328	-1.017189
H	6.081881	-4.710610	0.045588
H	5.540835	-3.508865	-1.138275
H	6.811122	-4.677412	-1.555372

SCF energy: -1834.713641410

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -481 cm-1

Zero-point correction: 0.556861

Enthalpy correction: 0.593992

Free energy correction: 0.482741

1-ET-SN2-C6-CG3

H	0.107399	0.306522	-1.063355
C	-0.180748	-0.310885	-0.219947
C	-1.069389	0.246619	0.875068
O	-1.327231	-0.471727	1.822579
C	-1.607352	1.631935	0.758473
C	-2.714125	4.189631	0.616648
C	-2.665089	1.987956	1.603512
C	-1.100987	2.563385	-0.156401
C	-1.653592	3.839977	-0.221752
C	-3.219681	3.262919	1.530059
H	-3.048824	1.256069	2.308035
H	-0.264601	2.311884	-0.801834
H	-1.253630	4.563619	-0.925038
H	-4.044100	3.533523	2.182331
H	-3.143786	5.185271	0.559621
O	1.349749	0.768626	0.815816
S	2.538741	1.189706	-0.021655
C	3.672741	-0.188266	0.067221
C	5.539722	-2.264044	0.252077
C	4.370116	-0.587514	-1.068220
C	3.892715	-0.811065	1.297641
C	4.821110	-1.843442	1.381348
C	5.299051	-1.624823	-0.968114
H	4.183087	-0.099891	-2.020394
H	3.339091	-0.495377	2.177548
H	4.991776	-2.334396	2.336313
H	5.844313	-1.940961	-1.853859
C	6.531662	-3.391377	0.360654
H	6.025275	-4.330494	0.611325
H	7.261521	-3.192014	1.151799
H	7.069557	-3.537045	-0.579763
O	3.218659	2.348085	0.579767
O	2.161944	1.347287	-1.440392
I	-2.360414	-0.902366	-1.732072
C	-3.393050	-1.868387	-0.188424
C	-4.704540	-3.117691	1.904654
C	-4.322755	-1.143744	0.557059
C	-3.107925	-3.205682	0.086955
C	-3.772719	-3.826207	1.145462
C	-4.980057	-1.782232	1.608907
H	-4.529136	-0.103594	0.325023
H	-2.384691	-3.752999	-0.509390
H	-3.558757	-4.866121	1.372115
H	-5.706637	-1.229559	2.196672

H	-5.217968	-3.607540	2.726094
C	0.390996	-1.678420	-0.065651
H	-0.392543	-2.367260	0.272209
H	1.090602	-1.606233	0.778562
C	1.111789	-2.194031	-1.309408
H	1.705594	-1.382986	-1.751042
H	0.372155	-2.495100	-2.062208
C	2.029468	-3.368582	-0.983386
H	1.453334	-4.163220	-0.489776
H	2.794544	-3.038709	-0.267369
C	2.714396	-3.937660	-2.230476
H	3.267649	-3.142210	-2.746651
H	1.938094	-4.295191	-2.921886
C	3.644616	-5.064929	-1.894549
H	3.204335	-5.897369	-1.342625
C	4.944713	-5.091949	-2.217213
H	5.355757	-4.259446	-2.790809
C	5.905917	-6.163664	-1.892156
C	7.810257	-8.163007	-1.330450
C	5.638476	-7.164723	-0.943446
C	7.151185	-6.176153	-2.537926
C	8.094087	-7.166840	-2.264215
C	6.578345	-8.154896	-0.670292
H	4.694735	-7.163348	-0.405299
H	7.377840	-5.398681	-3.263775
H	9.050371	-7.157997	-2.779055
H	6.353326	-8.919416	0.067757
H	8.542314	-8.934654	-1.112335

 SCF energy: -1987.096690350

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -482 cm-1

Zero-point correction: 0.582363

Enthalpy correction: 0.621028

Free energy correction: 0.506109

1-ET-SN2-C6-Si

H	-0.035919	0.180756	-1.012219
C	-0.361177	-0.525760	-0.257611
C	-1.251836	-0.080060	0.886693
O	-1.536680	-0.903802	1.735874
C	-1.755071	1.321234	0.939052
C	-2.790782	3.906422	1.115896
C	-2.765547	1.612175	1.863811
C	-1.263377	2.330401	0.101916
C	-1.779780	3.620553	0.196604
C	-3.283783	2.901050	1.950141
H	-3.140625	0.819396	2.504052
H	-0.467862	2.129666	-0.609794
H	-1.391302	4.403564	-0.447023
H	-4.070885	3.121820	2.664337
H	-3.192571	4.913006	1.183186
O	1.236223	0.299046	0.887000
S	2.277355	1.129929	0.169703
C	3.690456	0.049631	-0.011743
C	5.957859	-1.566817	-0.293401
C	4.745199	0.474047	-0.823100
C	3.750703	-1.170938	0.652095
C	4.882688	-1.975649	0.500996
C	5.867937	-0.334270	-0.958677
H	4.686979	1.423730	-1.347644
H	2.919828	-1.495159	1.271420
H	4.927853	-2.934417	1.012070
H	6.690500	-0.006946	-1.589685
C	7.197257	-2.411512	-0.431349
H	8.035622	-1.950727	0.102700
H	7.492710	-2.504307	-1.481008
H	7.045418	-3.413391	-0.020998
O	2.712619	2.275629	0.983885
O	1.830138	1.478328	-1.195981
I	-2.490053	-0.852232	-1.905499
C	-3.646199	-1.885061	-0.497530
C	-5.110920	-3.232118	1.426914
C	-4.543426	-1.169163	0.295298
C	-3.468523	-3.260365	-0.351558
C	-4.210517	-3.930565	0.622216
C	-5.278164	-1.856766	1.261382
H	-4.665777	-0.098423	0.165105
H	-2.768881	-3.799560	-0.982077
H	-4.080737	-5.001165	0.747083
H	-5.979889	-1.311210	1.884903

H	-5.684443	-3.760321	2.182221
C	0.169848	-1.919202	-0.252840
H	-0.659845	-2.634445	-0.199747
H	0.704890	-2.031783	0.698238
C	1.098427	-2.198530	-1.428259
H	1.824309	-1.378711	-1.510375
H	0.521717	-2.203290	-2.362963
C	1.853452	-3.514478	-1.268231
H	1.149889	-4.357315	-1.300592
H	2.330224	-3.538684	-0.278814
C	2.933311	-3.695538	-2.340065
H	3.618229	-2.836304	-2.308159
H	2.454228	-3.688670	-3.329284
C	3.718051	-4.962213	-2.151168
H	3.157973	-5.899397	-2.204891
C	5.030091	-5.002611	-1.888395
H	5.567965	-4.052354	-1.837579
C	5.851477	-6.240164	-1.700699
H	5.205594	-7.123244	-1.609307
H	6.445786	-6.171014	-0.778399
Si	7.063080	-6.522700	-3.135633
C	6.090700	-6.722384	-4.733025
H	6.760831	-6.954863	-5.568735
H	5.548108	-5.804508	-4.985723
H	5.358901	-7.534640	-4.652805
C	8.214089	-5.038706	-3.272397
H	8.975281	-5.207847	-4.042950
H	8.732735	-4.853734	-2.324444
H	7.662623	-4.131705	-3.544748
C	8.058745	-8.080548	-2.785196
H	8.763217	-8.289233	-3.598254
H	7.401852	-8.951034	-2.677165
H	8.634303	-7.976433	-1.858359

 SCF energy: -2203.995917280

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -478 cm-1

Zero-point correction: 0.630124

Enthalpy correction: 0.673276

Free energy correction: 0.549552

1-INT-CYC-C5-CG1

C	0.696481	2.041588	2.578605
C	0.520434	2.496766	1.110791
C	-0.728932	2.011709	3.130731
H	1.349434	2.704016	3.151250
H	1.357954	2.175766	0.485767
H	-0.807924	1.430428	4.050653
H	1.139355	1.041414	2.593912
H	-1.080118	3.028035	3.330271
C	0.374413	4.011117	1.056260
O	-0.732871	4.519864	0.992239
C	-1.615017	1.422377	2.025330
H	-2.598178	1.855577	1.845009
H	-1.805819	0.356199	2.246361
C	-0.760637	1.832759	0.635970
C	1.605887	4.857093	1.129158
C	3.842911	6.528094	1.258455
C	2.890812	4.307248	1.226645
C	1.450951	6.249729	1.098591
C	2.563781	7.081468	1.160772
C	4.004406	5.143082	1.292894
H	3.038203	3.232418	1.257081
H	0.451764	6.666982	1.023753
H	2.436882	8.159181	1.133847
H	4.997273	4.711535	1.370375
H	4.712501	7.176597	1.307731
C	-1.931949	-0.264485	-0.178874
H	-1.436598	-0.573075	-1.108255
H	-2.761510	0.398445	-0.431967
H	-2.288762	-1.163376	0.326101
H	-1.416117	2.399581	-0.019449
C	-0.888979	0.436948	0.615197
H	-0.107531	-0.168379	1.073396

SCF energy: -618.510161680

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.277803

Enthalpy correction: 0.292555

Free energy correction: 0.236626

1-INT-CYC-C5-CG2

C	-2.510062	1.845673	2.291309
C	-0.339606	0.860859	2.651460
C	-1.608874	1.248963	3.404050
C	-0.924852	0.175390	1.363507
C	-2.045290	1.162275	0.981359
H	-2.363198	2.928638	2.234742
H	0.206415	1.750213	2.316280
H	-2.093777	0.351120	3.809362
H	-1.331675	-0.804042	1.632333
H	-2.859584	0.633148	0.481062
H	-3.565686	1.667374	2.501293
H	-0.168395	0.049230	0.587534
H	-1.652067	1.906032	0.284135
C	-1.305776	2.183940	4.560269
O	-0.149169	2.462211	4.837924
C	0.590713	-0.077908	3.261428
C	-2.439085	2.758875	5.345667
C	-4.493519	3.869511	6.876422
C	-3.713287	2.177987	5.337481
C	-2.199590	3.897760	6.125924
C	-3.225001	4.455453	6.882490
C	-4.734780	2.729619	6.109315
H	-3.911918	1.286950	4.749671
H	-1.207948	4.339844	6.125637
H	-3.038113	5.344361	7.477021
H	-5.717983	2.269688	6.110656
H	-5.293060	4.301723	7.470698
C	0.138144	-1.058231	4.250607
H	0.895271	-1.804893	4.482659
H	-0.797262	-1.524286	3.914072
H	-0.126477	-0.500942	5.163667
C	1.994146	-0.046441	2.868943
H	2.188051	0.568583	1.990555
H	2.415074	-1.052860	2.794624
H	2.493520	0.420381	3.740442

 SCF energy: -657.816816357

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.304851

Enthalpy correction: 0.321560

Free energy correction: 0.259832

1-INT-CYC-C5-CG3

C	-2.311316	2.189652	1.665251
C	-0.319957	0.958838	2.420290
C	-1.541739	1.748871	2.949547
C	-0.924232	0.234399	1.187158
C	-1.692301	1.376754	0.511253
H	-2.208330	3.265748	1.498365
H	0.450614	1.656889	2.087663
H	-2.178298	1.072390	3.535036
H	-1.607616	-0.554573	1.520961
H	-2.445682	1.000224	-0.184831
H	-3.376009	1.975858	1.780923
H	-0.150594	-0.211118	0.558370
H	-0.990542	1.995892	-0.055487
C	-1.122605	2.891581	3.856643
O	0.055581	3.089256	4.106520
C	0.170154	0.001439	3.405120
C	-2.183440	3.779350	4.426942
C	-4.097403	5.488921	5.530631
C	-3.537139	3.422034	4.411805
C	-1.794514	4.997381	4.999826
C	-2.748003	5.851131	5.544766
C	-4.489898	4.274246	4.968173
H	-3.855927	2.477833	3.981112
H	-0.742560	5.265492	5.006226
H	-2.442612	6.797540	5.980161
H	-5.537327	3.989545	4.961500
H	-4.841720	6.153979	5.958366
H	-0.581448	-0.687382	3.798618
C	1.468752	-0.159004	3.889512
C	4.008052	-0.572541	4.939621
C	2.551906	0.675157	3.483637
C	1.696135	-1.201477	4.835335
C	2.959707	-1.403697	5.354108
C	3.808198	0.461101	4.009198
H	2.387640	1.474357	2.769532
H	0.860687	-1.827566	5.136184
H	3.141725	-2.193677	6.073803
H	4.641573	1.087463	3.711432
H	5.002287	-0.729184	5.348230

SCF energy: -810.191137196
Geometry optimization at
M062X(SMD,CH3CN)/6-
31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency
Zero-point correction: 0.332589
Enthalpy correction: 0.350495
Free energy correction: 0.285326

1-INT-CYC-C5-Si

C	0.663679	2.254079	2.981671
C	0.611668	2.308134	1.418889
C	-0.322772	1.145462	3.391391
H	0.398376	3.219386	3.422449
H	1.571693	1.957996	1.019748
H	0.017091	0.590594	4.269115
H	1.680603	2.014621	3.302211
H	-1.301000	1.578426	3.625871
C	0.365244	3.703569	0.873599
O	-0.675389	3.984949	0.301566
C	-0.447135	0.264185	2.146341
H	-1.320344	-0.393417	2.166089
H	0.448865	-0.357115	2.020557
C	-0.507897	1.305636	1.021599
C	1.428347	4.741347	1.070513
C	3.356035	6.740290	1.391111
C	2.690566	4.425754	1.588280
C	1.139101	6.065539	0.715203
C	2.097355	7.060955	0.876073
C	3.651085	5.424008	1.745815
H	2.937586	3.406221	1.866844
H	0.157548	6.301065	0.315915
H	1.866213	8.085540	0.601554
H	4.629025	5.172432	2.144170
H	4.105449	7.516384	1.515214
H	-1.464653	1.838918	1.034284
C	-0.215810	0.806649	-0.343329
H	0.603138	0.088447	-0.429777
C	-0.856712	1.204691	-1.484417
H	-1.574669	2.024613	-1.442470
H	-0.429013	0.950207	-2.452479
Si	-2.223090	-0.443463	-1.245135
C	-1.349517	-2.006362	-0.742823
H	-0.994388	-1.981970	0.291123
H	-0.505410	-2.218000	-1.406551
H	-2.066360	-2.831313	-0.836911
C	-3.529316	0.163809	-0.072815
H	-3.209780	0.159694	0.972048
H	-4.386703	-0.514765	-0.164230
H	-3.868320	1.168925	-0.341638
C	-2.771545	-0.459145	-3.023984
H	-3.144126	0.519766	-3.338359
H	-3.587407	-1.186378	-3.117460
H	-1.958811	-0.764763	-3.688767

SCF energy: -1027.111206050Geometry optimization at
M062X(SMD,CH3CN)/6-
31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.381513

Enthalpy correction: 0.403638

Free energy correction: 0.331101

1-INT-CYC-C6-CG1

H	-0.516308	-0.917762	-0.267629
C	-0.542437	0.059779	0.225353
C	-1.796147	2.225940	0.461903
C	-0.640079	1.211159	2.477629
C	-1.824610	2.060260	1.976935
C	-0.588194	-0.197030	1.735615
C	-1.745677	0.871315	-0.244023
H	-0.914467	2.817806	0.186741
H	0.318556	1.713119	2.306176
H	-2.756027	1.563829	2.289195
H	-1.483635	-0.776545	1.985240
H	-2.666649	0.309861	-0.038317
H	0.387026	0.584031	-0.026118
H	-2.675441	2.796369	0.149031
H	0.295613	-0.748540	2.065579
H	-1.693066	1.022459	-1.326576
C	-1.734608	3.400914	2.706793
O	-1.645716	4.454417	2.109300
C	-1.650006	3.353599	4.205484
C	-1.379509	3.242456	6.980723
C	-2.569967	2.624196	4.972102
C	-0.601121	4.037699	4.834418
C	-0.460300	3.970152	6.216760
C	-2.439567	2.583203	6.361026
H	-3.396134	2.108674	4.489046
H	0.106568	4.601731	4.233384
H	0.362156	4.485688	6.702647
H	-3.163153	2.032403	6.953582
H	-1.269495	3.197276	8.059904
C	-0.755571	0.714270	3.824839
C	0.348689	0.547813	4.746417
H	1.310450	0.860504	4.341738
H	0.360603	-0.476269	5.140132
H	0.085037	1.168427	5.626011
H	-1.725714	0.313896	4.122858

SCF energy: -657.806637717

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.306559

Enthalpy correction: 0.322239

Free energy correction: 0.265151

1-INT-CYC-C6-CG2

H	-1.307674	-0.923638	-0.488033
C	-1.029192	-0.012994	0.052654
C	-1.728510	2.330950	0.646583
C	-0.498927	0.930343	2.336104
C	-1.591059	2.016892	2.137768
C	-0.881563	-0.368634	1.531817
C	-2.076422	1.078616	-0.156700
H	-0.785391	2.757278	0.285994
H	0.452893	1.302150	1.939806
H	-2.540768	1.633730	2.522658
H	-1.827188	-0.759385	1.923120
H	-3.060322	0.703649	0.154818
H	-0.060009	0.318338	-0.340011
H	-2.500628	3.097465	0.521786
H	-0.106750	-1.127618	1.674557
H	-2.147982	1.330173	-1.219453
C	-1.139874	3.233488	2.939312
O	-0.347821	4.028465	2.463841
C	-1.589821	3.369829	4.360944
C	-2.332205	3.663093	7.036793
C	-2.868553	2.982241	4.780816
C	-0.688750	3.913296	5.286950
C	-1.054235	4.046642	6.623213
C	-3.240879	3.142862	6.114143
H	-3.583397	2.574173	4.072443
H	0.299413	4.214377	4.951235
H	-0.347014	4.450463	7.340980
H	-4.238353	2.857020	6.433024
H	-2.620247	3.772283	8.078112
C	-0.300339	0.429679	3.699040
C	1.062646	0.310612	4.204924
H	1.763998	0.047576	3.406850
H	1.153042	-0.326830	5.083615
H	1.320088	1.350745	4.486441
C	-1.405339	-0.037625	4.532477
H	-1.264813	0.324115	5.559555
H	-1.264867	-1.130729	4.602883
H	-2.398884	0.187913	4.151145

Zero-point correction: 0.334238
Enthalpy correction: 0.351521
Free energy correction: 0.289980

SCF energy: -697.118157846

Geometry optimization at
M062X(SMD,CH3CN)/6-
31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

1-INT-CYC-C6-CG3

H	-0.253300	-0.749599	-0.608743
C	-0.364409	0.204099	-0.082141
C	-1.675760	2.338172	0.077213
C	-0.804532	1.240384	2.197151
C	-1.938876	2.099622	1.561129
C	-0.622007	-0.089415	1.395663
C	-1.500208	1.026193	-0.685340
H	-0.770545	2.948311	-0.027974
H	0.131460	1.806547	2.158011
H	-2.885368	1.556334	1.694401
H	-1.532633	-0.692362	1.499719
H	-2.431955	0.446303	-0.645393
H	0.582998	0.748089	-0.186949
H	-2.503990	2.922170	-0.336537
H	0.208073	-0.652094	1.832572
H	-1.295892	1.237435	-1.739728
C	-2.011812	3.409155	2.340966
O	-1.688560	4.471503	1.844022
C	-2.378033	3.320808	3.791352
C	-2.865748	3.056903	6.524878
C	-3.435732	2.518822	4.241042
C	-1.582688	4.012518	4.714333
C	-1.813078	3.863674	6.077674
C	-3.688259	2.404267	5.607895
H	-4.065916	1.992797	3.529114
H	-0.764330	4.630459	4.355491
H	-1.175888	4.372869	6.794405
H	-4.515572	1.792950	5.954543
H	-3.044973	2.943677	7.590007
C	-1.129344	0.797418	3.560774
H	-2.082019	0.273184	3.660037
C	-0.328675	0.851006	4.708408
C	1.138355	0.939867	7.070324
C	-0.848376	0.273211	5.901101
C	0.946043	1.485956	4.731583
C	1.668702	1.520460	5.905774
C	-0.114620	0.318866	7.073269
H	-1.825439	-0.201039	5.872224
H	1.348402	1.939662	3.832240
H	2.641794	1.997825	5.935302
H	-0.506042	-0.118477	7.984898
H	1.715352	0.977669	7.989692

 SCF energy: -849.496212978

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.361488
 Enthalpy correction: 0.380149
 Free energy correction: 0.315172

1-CYC-INT-C6-Si

H	-3.934919	-0.384636	-0.867696
C	-3.149735	0.188199	-0.363923
C	-2.624480	2.299627	0.896133
C	-1.475176	0.129706	1.533942
C	-2.048808	1.481999	2.067908
C	-2.572473	-0.639830	0.783221
C	-3.700533	1.519511	0.144298
H	-1.802643	2.555130	0.216360
H	-0.637037	0.373980	0.868451
H	-2.860990	1.262069	2.766862
H	-3.368811	-0.893963	1.496665
H	-4.550697	1.331404	0.813556
H	-2.361485	0.377561	-1.105081
H	-3.030518	3.237869	1.290645
H	-2.170588	-1.583884	0.401094
H	-4.073861	2.122461	-0.689913
C	-0.953871	2.299721	2.741418
O	0.020201	2.640305	2.088006
C	-1.075172	2.704712	4.176791
C	-1.173594	3.503416	6.855164
C	-0.274667	3.763384	4.630425
C	-1.922111	2.046459	5.077832
C	-1.962327	2.441249	6.414945
C	-0.329923	4.166780	5.959829
H	0.381469	4.265916	3.926603
H	-2.538372	1.212696	4.756654
H	-2.612174	1.919760	7.110684
H	0.282996	4.995352	6.300892
H	-1.214351	3.814713	7.894667
C	-0.979905	-0.608903	2.728481
C	0.315516	-0.635018	3.166498
H	0.527981	-0.990966	4.173579
H	1.073859	-0.024639	2.673387
H	-1.736588	-1.124370	3.325146
Si	0.631104	-2.481687	2.091010
C	-0.773175	-3.665163	2.377425
H	-0.463099	-4.651492	2.011758
H	-1.686075	-3.376565	1.849366
H	-0.992151	-3.757905	3.445950
C	2.177108	-2.943052	3.019075
H	2.586216	-3.848377	2.553410
H	1.962994	-3.162938	4.068545
H	2.932781	-2.154644	2.962577
C	0.948959	-1.977851	0.332388

H	1.426601	-2.827845	-0.170662
H	1.640432	-1.130908	0.284109
H	0.039192	-1.730843	-0.220775

 SCF energy: -1066.413038410
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.410605
 Enthalpy correction: 0.433760
 Free energy correction: 0.359048

1-INT-IOD-C5-CG1

I	-0.403829	3.080958	3.547851
C	1.454456	3.232935	4.682807
H	2.216476	3.136682	3.904435
C	1.399656	4.642622	5.252735
O	0.356303	5.275015	5.199751
C	1.575652	2.132832	5.734101
H	2.610381	2.174883	6.099339
H	1.467851	1.162122	5.235804
C	0.609407	2.250363	6.909021
H	-0.426316	2.268361	6.545593
H	0.779045	3.197404	7.439177
C	0.781108	1.085710	7.890949
H	1.833351	1.049037	8.205251
H	0.562214	0.139330	7.380857
C	-1.044078	0.356552	9.464617
C	0.089846	1.225532	2.705765
C	0.740193	-1.218146	1.609743
C	0.893153	1.196421	1.567726
C	-0.402279	0.069822	3.309310
C	-0.067290	-1.161957	2.745999
C	1.219528	-0.045780	1.023747
H	1.256454	2.114232	1.117182
H	-1.026760	0.125424	4.195240
H	-0.439975	-2.074660	3.199753
H	1.845953	-0.091903	0.138650
H	0.996024	-2.180286	1.177100
C	2.619924	5.197045	5.896116
C	4.847401	6.349002	7.114924
C	3.893959	4.653670	5.682079
C	2.466960	6.319544	6.722726
C	3.577614	6.889760	7.333614
C	5.004641	5.236029	6.288787
H	4.034451	3.792481	5.035961
H	1.474904	6.730434	6.881463
H	3.456516	7.754219	7.978502
H	5.992008	4.820558	6.115073
H	5.715266	6.797370	7.589044
C	-0.099350	1.227822	9.099586
H	0.056675	2.122655	9.707238
C	-1.923754	0.502963	10.670812
H	-1.791964	-0.341050	11.357237
H	-2.982030	0.516533	10.386679
H	-1.700443	1.425741	11.214458
H	-1.197002	-0.535781	8.854199

SCF energy: -861.397362998Geometry optimization at
M062X(SMD,CH3CN)/6-
31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.367840

Enthalpy correction: 0.391097

Free energy correction: 0.311869

1-INT-IOD-C5-CG2

I	-1.156893	3.597987	4.509725
C	1.019733	3.598059	4.734966
H	1.372466	3.673861	3.702202
C	1.287998	4.887283	5.497982
O	0.355736	5.558832	5.910561
C	1.521896	2.324404	5.405283
H	2.618067	2.376925	5.371524
H	1.241567	1.468465	4.780594
C	1.056979	2.114018	6.842667
H	-0.040133	2.080619	6.880503
H	1.371756	2.958235	7.471722
C	1.611349	0.805456	7.422072
H	2.706907	0.849208	7.412222
H	1.323759	-0.019522	6.759562
C	0.016076	-0.097457	9.182616
C	-1.217560	1.677382	3.676534
C	-1.228605	-0.868284	2.620546
C	-0.934649	1.515340	2.322113
C	-1.511340	0.605598	4.517833
C	-1.513978	-0.678812	3.973160
C	-0.940864	0.222301	1.798614
H	-0.712234	2.370612	1.692390
H	-1.726733	0.764301	5.569975
H	-1.739450	-1.528263	4.610436
H	-0.721154	0.072369	0.746392
H	-1.231815	-1.870699	2.204180
C	2.701700	5.282172	5.736777
C	5.311312	6.121320	6.241736
C	3.752109	4.823044	4.930885
C	2.962578	6.165258	6.793754
C	4.266018	6.576416	7.049256
C	5.053543	5.251279	5.181857
H	3.563697	4.151211	4.098888
H	2.140601	6.512892	7.411680
H	4.468885	7.250397	7.875406
H	5.865292	4.904713	4.550445
H	6.328469	6.445798	6.439384
C	1.132392	0.557698	8.828553
H	1.741146	0.988722	9.624559
C	-0.947424	-0.713772	8.202393
H	-0.599047	-0.664609	7.168552
H	-1.917519	-0.203794	8.259175
H	-1.130694	-1.765019	8.455243
C	-0.377871	-0.254222	10.627973

H	-0.443766	-1.315573	10.896991
H	-1.369792	0.178244	10.807976
H	0.337891	0.228804	11.298641

 SCF energy: -900.696571913
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.396294
 Enthalpy correction: 0.420824
 Free energy correction: 0.339327

1-INT-IOD-C5-CG3

I	-0.601137	3.023679	3.945415
C	1.428124	3.323440	4.693769
H	2.023537	3.324724	3.776741
C	1.362594	4.703635	5.330662
O	0.280456	5.244573	5.496831
C	1.858710	2.211900	5.647605
H	2.937587	2.343096	5.802785
H	1.738215	1.249446	5.136480
C	1.140905	2.202761	6.994201
H	0.055699	2.139088	6.842637
H	1.336697	3.141697	7.529515
C	1.598846	1.022251	7.859554
H	2.688958	1.082182	7.982043
H	1.378777	0.080402	7.342433
C	0.142356	0.050475	9.653157
C	-0.150242	1.213759	2.987172
C	0.450153	-1.171319	1.742877
C	0.450744	1.248505	1.730134
C	-0.462428	0.022257	3.638898
C	-0.155417	-1.179323	2.999513
C	0.752860	0.035758	1.111082
H	0.675934	2.192516	1.244757
H	-0.929379	0.027849	4.618609
H	-0.390421	-2.118728	3.489682
H	1.221613	0.039365	0.132259
H	0.685264	-2.110194	1.251312
C	2.633487	5.334119	5.773722
C	4.958225	6.602834	6.644080
C	3.881556	4.913582	5.294875
C	2.554427	6.394375	6.687863
C	3.715061	7.022157	7.125087
C	5.040250	5.554001	5.728001
H	3.960005	4.104773	4.575050
H	1.582203	6.710496	7.052745
H	3.653642	7.836724	7.839708
H	6.005613	5.233456	5.349954
H	5.864037	7.095737	6.984033
C	0.943342	1.028035	9.208751
H	1.146837	1.899617	9.832593
H	-0.026873	-0.811787	9.006471
C	-0.544763	-0.008575	10.958126
C	-1.890646	-0.232091	13.423855
C	-1.215286	-1.189433	11.310929
C	-0.569735	1.065814	11.863388

C	-1.232120	0.952688	13.082512
C	-1.880316	-1.303445	12.531508
H	-1.210669	-2.027041	10.617460
H	-0.073906	1.999514	11.614672
H	-1.239750	1.794648	13.768746
H	-2.391284	-2.228289	12.782961
H	-2.408340	-0.315403	14.374685

 SCF energy: -1053.076821400

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.422516

Enthalpy correction: 0.448547

Free energy correction: 0.362250

1-INT-IOD-C6-CG1

H	1.905032	-0.224301	0.152106
C	1.213528	-0.038995	0.967837
C	-0.577808	0.436597	3.072968
C	0.515783	-1.095927	1.553982
C	1.026250	1.265853	1.423850
C	0.134360	1.474434	2.474129
C	-0.376447	-0.860504	2.600349
H	0.666616	-2.108103	1.191886
H	1.561821	2.095300	0.973975
H	-0.918892	-1.683648	3.054234
H	-1.267147	0.631026	3.888571
I	-0.157599	3.422934	3.191735
C	1.552039	3.386019	4.554890
H	2.399707	3.257727	3.876073
C	1.526497	4.778046	5.167110
O	0.567566	5.508736	4.972886
C	2.666805	5.193386	6.025177
C	4.749803	6.081085	7.650750
C	3.916486	4.562272	5.967086
C	2.465111	6.271278	6.898914
C	3.503075	6.708864	7.713400
C	4.956520	5.013612	6.776667
H	4.093747	3.735586	5.285943
H	1.491714	6.750227	6.935379
H	3.343215	7.537204	8.396178
H	5.927256	4.531508	6.724010
H	5.561456	6.425879	8.284292
C	1.461993	2.250679	5.569676
H	2.440243	2.212931	6.067056
H	1.361523	1.304019	5.026130
C	0.357927	2.396617	6.612603
H	-0.614531	2.513531	6.115373
H	0.523304	3.307325	7.205274
C	0.305695	1.187725	7.544325
H	1.280610	1.056247	8.031562
H	0.123902	0.281977	6.949716
C	-0.781503	1.318037	8.616790
H	-1.744961	1.486578	8.115650
H	-0.582685	2.199481	9.239011
C	-0.873249	0.095916	9.485427
H	-1.122517	-0.839383	8.977591
C	-0.656031	0.073802	10.803656
H	-0.404763	1.009114	11.308131
C	-0.733398	-1.152508	11.664388

H	-0.984828	-2.037011	11.071630
H	-1.490165	-1.036682	12.448636
H	0.220440	-1.336692	12.171701

 SCF energy: -900.693393710
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.396270
 Enthalpy correction: 0.421007
 Free energy correction: 0.336996

1-INT-IOD-C6-CG2

H	2.166706	-0.231981	0.284649
C	1.429921	-0.071545	1.065235
C	-0.478591	0.340503	3.079436
C	0.757455	-1.154359	1.633546
C	1.158450	1.227793	1.493550
C	0.209117	1.404117	2.498324
C	-0.192856	-0.950636	2.634377
H	0.973868	-2.162111	1.293086
H	1.672551	2.077352	1.056192
H	-0.715180	-1.794026	3.074488
H	-1.213463	0.510335	3.859951
I	-0.196221	3.345578	3.176719
C	1.487901	3.363223	4.567628
H	2.343358	3.188322	3.909087
C	1.477107	4.780995	5.116011
O	0.530367	5.515549	4.881872
C	2.616553	5.215070	5.966473
C	4.697097	6.133213	7.579114
C	3.853871	4.557299	5.953779
C	2.426584	6.335258	6.788077
C	3.463065	6.788342	7.596057
C	4.892560	5.023339	6.756789
H	4.023116	3.696659	5.313827
H	1.462696	6.834337	6.790480
H	3.311623	7.649971	8.238361
H	5.853488	4.519467	6.739498
H	5.507497	6.489343	8.208009
C	1.358921	2.277870	5.632586
H	2.331826	2.229688	6.139099
H	1.230344	1.312131	5.129559
C	0.250754	2.506205	6.656872
H	-0.706295	2.666727	6.142024
H	0.459031	3.418719	7.233096
C	0.113133	1.322181	7.611623
H	1.068153	1.146768	8.124524
H	-0.106337	0.414779	7.032386
C	-0.987478	1.535558	8.659079
H	-1.925020	1.766405	8.136155
H	-0.742141	2.414414	9.264579
C	-1.196939	0.318951	9.519364
H	-1.743047	-0.497650	9.042850
C	-0.763704	0.119530	10.773644
C	-1.046206	-1.170823	11.499162
H	-1.629925	-1.861957	10.884929

H	-1.600354	-0.979147	12.426396
H	-0.111616	-1.666843	11.788546
C	0.027015	1.119823	11.575261
H	0.268152	2.027235	11.018876
H	0.967624	0.667884	11.912591
H	-0.524130	1.405641	12.479687

 SCF energy: -939.992223265
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.424719
 Enthalpy correction: 0.450746
 Free energy correction: 0.364588

1-INT-IOD-C6-CG3

H	1.892356	-0.219658	0.166996
C	1.196359	-0.028047	0.977428
C	-0.606714	0.464017	3.068620
C	0.476856	-1.077135	1.551219
C	1.024799	1.277143	1.438672
C	0.126373	1.493979	2.481649
C	-0.421104	-0.833513	2.590770
H	0.615206	-2.089536	1.184818
H	1.577124	2.100560	0.998052
H	-0.980560	-1.650507	3.035042
H	-1.300469	0.664670	3.878953
I	-0.143307	3.443351	3.205399
C	1.557028	3.379828	4.578334
H	2.408379	3.253219	3.903767
C	1.537685	4.766885	5.202599
O	0.589041	5.509457	5.002662
C	2.672643	5.163618	6.076339
C	4.747957	6.017490	7.729264
C	3.919127	4.526172	6.019141
C	2.470008	6.230581	6.963101
C	3.504186	6.651144	7.791313
C	4.955550	4.960891	6.842236
H	4.096672	3.708022	5.327869
H	1.499043	6.714548	6.998721
H	3.343798	7.470921	8.484215
H	5.924091	4.474338	6.790090
H	5.556715	6.349259	8.373340
C	1.454492	2.233444	5.579262
H	2.424814	2.194612	6.091874
H	1.366680	1.292351	5.024038
C	0.333556	2.362700	6.606134
H	-0.634070	2.455815	6.094897
H	0.470916	3.279406	7.196508
C	0.295707	1.157806	7.543674
H	1.261030	1.060643	8.056876
H	0.156731	0.242939	6.951833
C	-0.823775	1.263462	8.586161
H	-1.780057	1.378528	8.056992
H	-0.679200	2.162767	9.196932
C	-0.886908	0.053678	9.470336
H	-1.075121	-0.894972	8.964952
C	-0.717729	0.082621	10.799013
H	-0.551794	1.047749	11.280011
C	-0.755941	-1.073920	11.715927

C	-0.848406	-3.210534	13.551407
C	-0.739673	-2.406243	11.269898
C	-0.806151	-0.837634	13.098001
C	-0.854512	-1.893106	14.008249
C	-0.788404	-3.460708	12.177625
H	-0.677934	-2.623319	10.207363
H	-0.810299	0.188053	13.458918
H	-0.895546	-1.684639	15.073414
H	-0.772613	-4.483616	11.812673
H	-0.883337	-4.035479	14.256618

 SCF energy: -1092.372799780

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.450449

Enthalpy correction: 0.478078

Free energy correction: 0.386166

1-IODOBENZENE

I	0.000000	0.000000	0.972720
C	0.000000	0.000000	-1.130768
C	0.000000	0.000000	-3.913290
C	0.000000	1.214424	-1.817590
C	0.000000	-1.214424	-1.817590
C	0.000000	-1.206744	-3.213251
C	0.000000	1.206744	-3.213251
H	0.000000	2.154491	-1.275581
H	0.000000	-2.154491	-1.275581
H	0.000000	-2.150763	-3.749545
H	0.000000	2.150763	-3.749545
H	0.000000	0.000000	-4.998829

SCF energy: -242.898524970

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.090665

Enthalpy correction: 0.097458

Free energy correction: 0.059624

1-PF-CYC-C5-CG1

C	-0.095060	-2.633777	1.075325
O	-0.823684	-1.841216	1.653075
C	0.268606	-3.956165	1.719236
C	-0.041703	-5.183920	3.837959
C	-0.470033	-6.036812	2.630509
C	-0.853389	-5.002739	1.570397
C	0.490813	-3.851013	3.243161
H	0.711885	-5.691335	4.448669
H	0.378107	-6.628809	2.266817
H	-1.817435	-4.541632	1.819728
H	-0.087238	-3.004420	3.628948
H	1.178924	-4.356036	1.260143
H	-0.900252	-4.982973	4.485465
H	-1.283172	-6.728262	2.868508
H	-0.917350	-5.410815	0.557377
C	1.956816	-3.611192	3.574254
O	2.378036	-2.472614	2.736606
S	3.782675	-2.623493	1.977053
O	4.826495	-2.848011	2.971471
O	3.642737	-3.602588	0.905958
C	4.260923	2.937391	-0.347626
H	3.322538	3.241940	-0.821356
H	5.036906	2.957277	-1.119660
H	4.517973	3.671806	0.418683
C	2.219266	-3.247876	5.020879
H	3.283726	-3.064165	5.185002
H	1.902191	-4.065771	5.674239
H	1.655386	-2.349030	5.288959
H	2.542571	-4.490665	3.275622
C	3.913542	-1.001071	1.299537
C	4.136500	1.557910	0.239401
C	4.303447	0.044831	2.133820
C	3.631022	-0.803006	-0.050477
C	3.749745	0.481877	-0.570395
C	4.408426	1.322611	1.593640
H	4.523373	-0.134654	3.182024
H	3.326205	-1.636321	-0.677693
H	3.536213	0.653230	-1.622467
H	4.710217	2.148958	2.230599
C	0.407391	-2.316048	-0.302013
C	1.295683	-1.624480	-2.863845
C	0.227607	-1.013355	-0.787610
C	1.031476	-3.271407	-1.113532
C	1.467972	-2.926261	-2.392591

C	0.672945	-0.666968	-2.058828
H	-0.255503	-0.278264	-0.151255
H	1.177230	-4.287704	-0.763400
H	1.946336	-3.673610	-3.018167
H	0.542053	0.348138	-2.421729
H	1.644762	-1.355691	-3.856622

 SCF energy: -1513.301997070
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.414468
 Enthalpy correction: 0.439784
 Free energy correction: 0.358615

1-PF-CYC-C5-CG2

C	0.211528	-2.405985	1.215071
O	-0.261126	-1.469484	1.841957
C	0.146495	-3.806056	1.795056
C	-0.100435	-4.976084	3.958589
C	-1.121708	-5.483117	2.924151
C	-1.301601	-4.295897	1.975842
C	0.729237	-3.885097	3.225913
H	0.519846	-5.785992	4.352144
H	-0.703722	-6.330552	2.367462
H	-1.891993	-3.507294	2.458205
H	0.543473	-2.916549	3.704155
H	0.656578	-4.520212	1.146503
H	-0.615799	-4.526188	4.812267
H	-2.058740	-5.813088	3.381234
H	-1.779687	-4.557535	1.027382
C	2.251867	-4.090615	3.261925
O	2.692134	-2.967329	2.392383
S	4.186348	-2.748260	1.875073
O	5.095946	-2.718122	3.016733
O	4.498564	-3.673958	0.793245
C	3.422769	2.799082	-0.425947
H	2.614296	2.777355	-1.165107
H	4.324916	3.143855	-0.939950
H	3.160737	3.525838	0.346116
C	2.781292	-3.875433	4.673411
H	3.860655	-4.027947	4.725446
H	2.296456	-4.590842	5.344958
H	2.546077	-2.863378	5.016306
C	2.725730	-5.412684	2.674659
H	3.814137	-5.497641	2.743387
H	2.437405	-5.520196	1.626324
H	2.293860	-6.238315	3.246509
C	3.958355	-1.124957	1.210083
C	3.629497	1.429709	0.161514
C	3.477165	-0.110418	2.035739
C	4.287988	-0.893701	-0.122556
C	4.123030	0.389502	-0.635885
C	3.311933	1.162967	1.500078
H	3.224035	-0.311587	3.072807
H	4.656644	-1.703003	-0.744560
H	4.369732	0.584192	-1.676595
H	2.928717	1.961462	2.129066
C	0.793418	-2.168262	-0.149586
C	1.795502	-1.617045	-2.707447

C	0.553432	-0.926159	-0.755940
C	1.558630	-3.123447	-0.830327
C	2.057306	-2.845934	-2.103482
C	1.045139	-0.653214	-2.028370
H	-0.030080	-0.184835	-0.218618
H	1.794670	-4.078586	-0.373667
H	2.655337	-3.591055	-2.619467
H	0.847605	0.309250	-2.491305
H	2.181210	-1.405756	-3.700581

 SCF energy: -1552.599032980

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.442446

Enthalpy correction: 0.468937

Free energy correction: 0.386313

1-PF-CYC-C5-CG3

C	-0.063904	-2.593058	1.102228
O	-0.750782	-1.782931	1.706127
C	0.280987	-3.926923	1.733338
C	0.002279	-5.112239	3.883729
C	-0.490598	-5.968706	2.704620
C	-0.880979	-4.935889	1.645503
C	0.579127	-3.820603	3.245397
H	0.742636	-5.638175	4.494865
H	0.327258	-6.589742	2.320298
H	-1.817749	-4.438892	1.927284
H	0.075834	-2.936250	3.649152
H	1.154643	-4.361031	1.235907
H	-0.834184	-4.854824	4.540029
H	-1.314633	-6.632599	2.980477
H	-0.999061	-5.353858	0.641471
C	2.078614	-3.662667	3.484431
O	2.483161	-2.534408	2.638405
S	3.874642	-2.692002	1.846136
O	4.934657	-2.944775	2.814253
O	3.691212	-3.653484	0.766546
C	4.335469	2.906041	-0.385155
H	3.395653	3.217679	-0.851109
H	5.109478	2.939386	-1.158818
H	4.594987	3.627286	0.392708
H	2.593988	-4.568717	3.139957
C	2.447247	-3.369179	4.917861
C	3.063859	-2.852377	7.598032
C	3.070235	-4.345284	5.697352
C	2.136219	-2.128839	5.485320
C	2.446681	-1.870529	6.818924
C	3.373906	-4.090345	7.035945
H	3.323231	-5.305074	5.253142
H	1.657696	-1.362899	4.879800
H	2.206600	-0.903869	7.251662
H	3.858943	-4.855509	7.634665
H	3.304297	-2.650151	8.637481
C	4.002739	-1.060044	1.193561
C	4.214594	1.516645	0.178525
C	4.421082	-0.033668	2.038405
C	3.683303	-0.834443	-0.143710
C	3.797238	0.459707	-0.641298
C	4.520959	1.253475	1.520356
H	4.665262	-0.235472	3.077319
H	3.352655	-1.652798	-0.777742

H	3.555409	0.653768	-1.683236
H	4.844857	2.065461	2.164888
C	0.406866	-2.282511	-0.287525
C	1.237262	-1.600735	-2.871369
C	0.247943	-0.972707	-0.761505
C	0.981404	-3.249570	-1.121500
C	1.388891	-2.909014	-2.411385
C	0.664600	-0.631344	-2.043657
H	-0.196229	-0.228521	-0.107633
H	1.110348	-4.271534	-0.781378
H	1.828539	-3.665316	-3.054348
H	0.549888	0.388793	-2.397801
H	1.563641	-1.336034	-3.872927

 SCF energy: -1704.974848140
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.467849
 Enthalpy correction: 0.496418
 Free energy correction: 0.406611

1-PF-CYC-C5-Si

C	0.315262	2.736582	3.212898
C	0.472986	2.573483	1.663807
C	-0.855931	1.811988	3.600472
H	0.126725	3.776297	3.498472
H	1.432631	2.086779	1.452856
H	-0.719542	1.365008	4.589014
H	1.238205	2.427033	3.711225
H	-1.792967	2.379880	3.617330
C	0.463495	3.914892	0.958210
O	-0.509542	4.302373	0.331019
C	-0.910902	0.780152	2.472159
H	-1.856338	0.231516	2.424824
H	-0.097879	0.049715	2.583262
C	-0.667083	1.635026	1.219225
C	1.677069	4.794181	1.073462
C	3.885668	6.504069	1.243471
C	2.809959	4.413391	1.803317
C	1.660742	6.039121	0.430594
C	2.758929	6.889144	0.512399
C	3.909101	5.267707	1.888354
H	2.846804	3.454366	2.310405
H	0.778414	6.327219	-0.132221
H	2.739055	7.850962	0.009160
H	4.783123	4.966272	2.457324
H	4.743232	7.167086	1.308962
H	-1.561028	2.239858	1.024718
C	-0.330179	0.847150	-0.010353
H	0.549725	0.203949	0.066955
C	-1.019558	0.881773	-1.152618
H	-0.728783	0.282430	-2.011089
H	-1.898094	1.515298	-1.260713

SCF energy: -618.102219980

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.266169

Enthalpy correction: 0.280731

Free energy correction: 0.223738

1-PF-CYC-C6-CG1

H	0.113315	-0.008091	0.598174
C	0.453069	-0.689443	-0.175844
C	1.315531	-2.468801	-2.141137
C	0.535057	-2.058782	0.115898
C	0.798576	-0.214868	-1.436673
C	1.226957	-1.106689	-2.424314
C	0.975939	-2.945051	-0.873907
H	0.735631	0.847762	-1.652520
H	1.496037	-0.738127	-3.410013
H	1.045148	-4.009579	-0.675599
H	1.648945	-3.164119	-2.905405
C	0.105591	-2.515734	1.481167
O	-0.445970	-1.729615	2.235656
C	0.261406	-3.977021	1.876742
C	0.477615	-5.584826	3.823622
C	-1.121333	-6.120624	1.971267
C	-0.870243	-6.212471	3.475148
C	-1.074608	-4.664607	1.514002
C	0.581390	-4.118745	3.372333
H	1.273057	-6.159001	3.326690
H	-0.355310	-6.699349	1.437165
H	-1.673133	-5.688240	4.011355
H	-1.887813	-4.109892	2.001467
H	-0.153387	-3.521870	3.928439
H	1.072870	-4.442043	1.303994
H	0.664589	-5.649213	4.901672
H	-2.093313	-6.554471	1.712888
H	-0.889207	-7.256418	3.805950
H	-1.237745	-4.591748	0.432529
C	1.990877	-3.612520	3.724143
H	2.701134	-4.436050	3.581915
O	2.370709	-2.541988	2.787902
S	3.811259	-2.685831	2.102387
O	4.821128	-2.712628	3.156055
O	3.796481	-3.798186	1.160035
C	3.853513	-1.154203	1.228108
C	4.041585	1.255959	-0.143036
C	4.133092	-1.173768	-0.135464
C	3.671492	0.037951	1.928416
C	3.759385	1.237470	1.230418
C	4.230747	0.039995	-0.810378
H	4.267803	-2.116357	-0.656684
H	3.460152	0.031135	2.993806
H	3.613894	2.174798	1.760051

H	4.448033	0.041235	-1.875354
C	4.109576	2.555918	-0.896635
H	3.159491	2.745928	-1.409093
H	4.893574	2.528042	-1.658008
H	4.300476	3.394337	-0.222845
C	2.099330	-3.049658	5.126195
H	3.130561	-2.767581	5.352145
H	1.773549	-3.799058	5.853563
H	1.456298	-2.169268	5.222311

 SCF energy: -1552.605184300

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.444131

Enthalpy correction: 0.470183

Free energy correction: 0.388193

1-PF-CYC-C6-CG2

H	0.125452	-0.300300	-0.153906
C	0.706324	-1.047279	-0.686945
C	2.211527	-2.980316	-2.017545
C	0.980962	-2.268879	-0.056840
C	1.164483	-0.801600	-1.977915
C	1.919448	-1.769615	-2.645537
C	1.739015	-3.233761	-0.729721
H	0.940612	0.144400	-2.462480
H	2.283008	-1.577315	-3.650788
H	1.994339	-4.171302	-0.246660
H	2.811197	-3.728271	-2.527465
C	0.455007	-2.477269	1.334120
O	0.106487	-1.515068	1.999989
C	0.215386	-3.889614	1.855091
C	0.223175	-5.422974	3.864613
C	-1.800513	-5.379062	2.400426
C	-1.301565	-5.504079	3.837315
C	-1.322826	-4.061910	1.798330
C	0.750968	-4.097515	3.286667
H	0.614155	-6.257019	3.268591
H	-1.420561	-6.222296	1.807673
H	-1.731323	-4.697779	4.447234
H	-1.773778	-3.231560	2.356683
H	0.355560	-3.273481	3.897248
H	0.669698	-4.632361	1.190968
H	0.593762	-5.558400	4.886490
H	-2.894419	-5.422964	2.361038
H	-1.626755	-6.452412	4.278355
H	-1.652030	-3.966909	0.756638
C	2.301328	-4.039887	3.401785
O	2.673585	-2.950170	2.466095
S	4.169578	-2.617849	2.013486
O	5.016574	-2.487595	3.195573
O	4.608381	-3.540868	0.974156
C	3.858784	-1.034318	1.290673
C	3.450631	1.473503	0.162138
C	4.333259	-0.786163	0.006190
C	3.192886	-0.058902	2.031774
C	2.990536	1.190261	1.456330
C	4.127631	0.475281	-0.547517
H	4.843831	-1.565135	-0.551123
H	2.826417	-0.275501	3.030704
H	2.465098	1.958387	2.017255
H	4.488144	0.682058	-1.551686

C	3.185101	2.813782	-0.467068
H	2.229054	2.795160	-1.003232
H	3.964526	3.072493	-1.188018
H	3.126613	3.600424	0.289335
C	2.704579	-3.624403	4.812159
H	3.786304	-3.670168	4.948247
H	2.234329	-4.295657	5.535968
H	2.363096	-2.604662	5.013800
C	2.998590	-5.324028	2.971690
H	4.083879	-5.192842	2.979164
H	2.688216	-5.636378	1.969779
H	2.763249	-6.121112	3.680076

 SCF energy: -1591.900715520
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.471604
 Enthalpy correction: 0.498864
 Free energy correction: 0.415754

1-PF-CYC-C6-CG3

H	0.141074	-0.136942	-0.065234
C	0.651577	-0.901621	-0.642475
C	1.956574	-2.887386	-2.097721
C	0.801621	-2.181178	-0.086757
C	1.140183	-0.620952	-1.913741
C	1.794147	-1.616156	-2.645532
C	1.461451	-3.171879	-0.823984
H	1.015874	0.372234	-2.335433
H	2.178123	-1.398037	-3.637846
H	1.598011	-4.170115	-0.423715
H	2.467561	-3.662775	-2.660240
C	0.213238	-2.423499	1.275258
O	-0.320881	-1.503057	1.874285
C	0.159210	-3.831699	1.853810
C	0.085264	-5.184301	4.010997
C	-1.535907	-5.712471	2.170535
C	-1.337702	-5.631142	3.681922
C	-1.261010	-4.353049	1.534840
C	0.453457	-3.839003	3.363623
H	0.788461	-5.951184	3.653750
H	-0.853779	-6.464271	1.750560
H	-2.056835	-4.915967	4.104049
H	-1.988053	-3.625471	1.918990
H	-0.135013	-3.039530	3.832371
H	0.887101	-4.488556	1.365153
H	0.218288	-5.112030	5.095873
H	-2.556244	-6.029692	1.929523
H	-1.534106	-6.600968	4.151100
H	-1.389518	-4.396927	0.446926
C	1.943770	-3.583174	3.636646
O	2.340720	-2.438473	2.818120
S	3.882341	-2.354727	2.366626
O	4.706900	-2.108182	3.542847
O	4.205194	-3.515120	1.545751
C	3.780795	-0.905270	1.365615
C	3.746708	1.403742	-0.179502
C	4.280223	-0.955826	0.068109
C	3.267197	0.269279	1.916632
C	3.248314	1.416047	1.131916
C	4.263894	0.210104	-0.694374
H	4.672561	-1.883578	-0.336391
H	2.887333	0.287687	2.934002
H	2.845559	2.337574	1.543113
H	4.651321	0.188060	-1.709382

C	3.692985	2.644528	-1.027665
H	2.719512	2.720304	-1.525837
H	4.463684	2.625655	-1.801969
H	3.822971	3.543661	-0.419981
H	2.513992	-4.454558	3.290543
C	2.240741	-3.305627	5.090896
C	2.734472	-2.813660	7.799555
C	2.946277	-4.234648	5.856091
C	1.780867	-2.126820	5.686436
C	2.031074	-1.879485	7.034531
C	3.189933	-3.992139	7.209280
H	3.308773	-5.148306	5.390533
H	1.234412	-1.399107	5.090605
H	1.676094	-0.959813	7.490062
H	3.739398	-4.720542	7.798216
H	2.927623	-2.620764	8.850593

 SCF energy: -1744.278664020

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.497099

Enthalpy correction: 0.526473

Free energy correction: 0.436001

1-PF-CYC-C6-Si

C	-0.058519	-3.973904	1.668671
C	0.570630	-5.354924	3.689982
C	-1.468304	-5.961534	2.336878
C	-0.837616	-5.949723	3.729713
C	-1.494541	-4.561588	1.704466
C	0.555043	-3.954360	3.077413
H	1.223269	-6.006597	3.092647
H	-0.896549	-6.633526	1.680362
H	-1.464187	-5.349793	4.403988
H	-2.103411	-3.896558	2.333922
H	-0.037424	-3.279801	3.707392
H	0.557026	-4.619352	1.033544
H	0.996187	-5.313411	4.698589
H	-2.491642	-6.351707	2.381994
H	-0.811651	-6.966709	4.136215
H	1.570648	-3.544784	3.027346
C	-0.114957	-2.565048	1.101465
O	-0.594511	-1.666561	1.777476
C	0.391837	-2.261554	-0.279706
C	1.277297	-1.569618	-2.845859
C	0.428768	-0.918387	-0.682230
C	0.803226	-3.254692	-1.177955
C	1.239940	-2.907757	-2.456773
C	0.871418	-0.572927	-1.954341
H	0.106306	-0.153393	0.016891
H	0.778379	-4.303087	-0.901594
H	1.550941	-3.685425	-3.147454
H	0.899942	0.470279	-2.253777
H	1.620307	-1.302061	-3.840912
C	-2.098784	-4.610105	0.328434
H	-1.609499	-5.280556	-0.382125
C	-3.161084	-3.902087	-0.059929
H	-3.555818	-3.977159	-1.069565
H	-3.665569	-3.222788	0.625228

SCF energy: -657.406385399

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.295944

Enthalpy correction: 0.311237

Free energy correction: 0.253746

1-PF-SN2-C5-CG1

C	-0.812297	0.884762	0.808067
O	-0.317041	1.681248	1.580133
C	-0.060923	0.483094	-0.472701
H	-0.587493	0.949731	-1.314667
O	-0.246342	-0.932640	-0.747272
S	0.397027	-2.014805	0.267781
O	1.654010	-2.479300	-0.296500
O	0.393689	-1.427907	1.602000
C	-3.756424	-6.389139	-0.119436
H	-3.459123	-7.223387	0.525854
H	-3.844091	-6.773183	-1.138726
H	-4.737684	-6.043636	0.214927
C	1.403685	0.896696	-0.492567
H	1.899913	0.302785	-1.268362
H	1.869553	0.652122	0.469332
C	1.590687	2.381422	-0.809228
H	1.072133	2.994070	-0.064728
H	1.137310	2.600300	-1.785060
C	3.073756	2.768940	-0.841045
H	3.588566	2.115019	-1.558839
H	3.524060	2.586352	0.142541
C	-0.813525	-3.291392	0.153006
C	-2.736889	-5.286552	-0.041297
C	-0.656262	-4.289193	-0.806863
C	-1.907353	-3.260945	1.016541
C	-2.863849	-4.265054	0.909772
C	-1.626970	-5.281898	-0.896851
H	0.206798	-4.290576	-1.465284
H	-2.007821	-2.471575	1.756728
H	-3.721694	-4.257244	1.576921
H	-1.520287	-6.067524	-1.639700
C	-2.171621	0.310074	1.046118
C	-4.695901	-0.746872	1.593474
C	-2.985827	-0.136707	-0.001078
C	-2.628145	0.230442	2.367013
C	-3.882901	-0.306025	2.641088
C	-4.250962	-0.653086	0.274432
H	-2.643044	-0.080136	-1.029639
H	-1.983982	0.574506	3.170857
H	-4.227714	-0.381820	3.667719
H	-4.883854	-0.991727	-0.540043
H	-5.675538	-1.164590	1.806458
C	3.278367	4.204809	-1.231902
H	2.913910	4.493024	-2.221247

C	3.850400	5.133731	-0.460353
H	4.210354	4.841297	0.528164
C	4.047614	6.569553	-0.848247
H	5.110996	6.834884	-0.844076
H	3.552383	7.240632	-0.137379
H	3.647246	6.768823	-1.846736

 SCF energy: -1513.264361950
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.411065
 Enthalpy correction: 0.437783
 Free energy correction: 0.352827

1-PF-SN2-C5-CG2

C	-0.448354	0.664152	0.568449
O	-0.000510	1.486911	1.342143
C	0.388706	0.212333	-0.639544
H	-0.075180	0.653006	-1.531337
O	0.219043	-1.209344	-0.886358
S	0.666441	-2.286433	0.232259
O	1.780771	-3.034904	-0.325490
O	0.833468	-1.588480	1.499981
C	-4.282424	-5.758193	0.405178
H	-4.004568	-6.789680	0.648796
H	-4.786764	-5.773287	-0.564663
H	-4.987762	-5.412060	1.164304
C	1.853527	0.618211	-0.571454
H	2.399721	-0.018393	-1.277182
H	2.243665	0.422100	0.433434
C	2.074153	2.083370	-0.949844
H	1.513589	2.736475	-0.271972
H	1.688118	2.258817	-1.962634
C	3.559382	2.466503	-0.899242
H	4.121227	1.792146	-1.556919
H	3.934753	2.297891	0.116658
C	3.753231	4.976853	-0.543424
C	3.472813	4.934046	0.935422
H	4.289787	5.407790	1.493333
H	3.335539	3.920755	1.318288
H	2.565320	5.507363	1.161825
C	3.976249	6.359393	-1.098315
H	3.104884	6.997998	-0.908072
H	4.162758	6.339210	-2.175635
H	4.831045	6.840695	-0.607256
C	3.794838	3.891010	-1.330674
H	3.978554	4.045135	-2.394999
C	-0.769467	-3.310893	0.292733
C	-3.058300	-4.885154	0.363473
C	-1.080175	-4.101729	-0.813716
C	-1.566843	-3.289550	1.432450
C	-2.709321	-4.086706	1.458246
C	-2.230679	-4.879420	-0.769949
H	-0.440913	-4.105390	-1.691729
H	-1.304527	-2.660396	2.277155
H	-3.343198	-4.079155	2.340844
H	-2.491798	-5.495203	-1.626234
C	-1.829638	0.113896	0.728373
C	-4.418802	-0.852971	1.123102

C	-2.554751	-0.410189	-0.349534
C	-2.408237	0.152371	2.002606
C	-3.695862	-0.337115	2.201478
C	-3.850675	-0.882800	-0.151334
H	-2.119015	-0.446609	-1.343061
H	-1.834238	0.556172	2.831443
H	-4.136015	-0.318219	3.193730
H	-4.413225	-1.281023	-0.990241
H	-5.423943	-1.234807	1.276907

SCF energy: -1552.563490080

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.438858

Enthalpy correction: 0.467219

Free energy correction: 0.376404

1-PF-SN2-C5-CG3

C	0.403462	1.181291	-0.256029
O	-0.446079	1.549582	-1.042489
C	0.218150	-0.135130	0.517810
H	0.002093	0.131599	1.559816
O	1.486435	-0.833870	0.642101
S	2.184582	-1.425724	-0.691509
O	1.863369	-2.840793	-0.783967
O	1.838303	-0.546920	-1.801601
C	7.992531	-0.728206	0.830035
H	8.626208	-1.066917	0.002751
H	8.251713	-1.319998	1.711309
H	8.232309	0.320177	1.023924
C	-0.890902	-1.025285	-0.024656
H	-0.722906	-2.033947	0.368877
H	-0.823745	-1.073765	-1.117873
C	-2.282009	-0.551283	0.399342
H	-2.448602	0.477333	0.063862
H	-2.343747	-0.551720	1.495399
C	-3.380801	-1.455458	-0.172905
H	-3.174068	-2.490673	0.132837
H	-3.349981	-1.427324	-1.268732
C	3.880419	-1.226734	-0.254011
C	6.541883	-0.894841	0.470573
C	4.533405	-2.262859	0.410278
C	4.520584	-0.028128	-0.565961
C	5.853143	0.126022	-0.198867
C	5.865351	-2.084573	0.770743
H	4.013382	-3.188110	0.637231
H	3.989905	0.765793	-1.084919
H	6.366971	1.053861	-0.435483
H	6.389127	-2.882227	1.289893
C	1.620324	2.004155	0.020253
C	3.880528	3.585961	0.440616
C	2.303146	1.939235	1.240375
C	2.070374	2.866994	-0.985907
C	3.203385	3.648730	-0.780171
C	3.425029	2.739281	1.451681
H	1.963038	1.273821	2.028041
H	1.535356	2.902402	-1.930358
H	3.559916	4.305079	-1.568007
H	3.948180	2.694156	2.401866
H	4.764013	4.196488	0.602338
C	-4.745129	-1.059609	0.307823
H	-4.898776	-1.099515	1.387248

C	-5.735994	-0.655258	-0.498118
H	-5.543916	-0.611111	-1.571237
C	-7.093513	-0.240940	-0.092737
C	-9.702835	0.592606	0.571689
C	-7.956592	0.280050	-1.068609
C	-7.567619	-0.344329	1.226053
C	-8.855874	0.069579	1.553020
C	-9.247619	0.694667	-0.742257
H	-7.605792	0.361749	-2.094665
H	-6.930265	-0.755914	2.003388
H	-9.203360	-0.019575	2.578288
H	-9.896122	1.097073	-1.515093
H	-10.707430	0.913217	0.830716

 SCF energy: -1704.959748630
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.464429
 Enthalpy correction: 0.492570
 Free energy correction: 0.403666

1-PF-SN2-C5-Si

C	-1.110016	0.962875	0.820858
O	-0.820319	1.821365	1.630055
C	-0.103964	0.562156	-0.271261
H	-0.486600	0.956430	-1.221010
O	-0.148593	-0.872843	-0.501001
S	0.339537	-1.869649	0.674991
O	1.704901	-2.279012	0.387663
O	0.045413	-1.229484	1.950894
C	-3.426830	-6.496325	-0.301137
H	-3.140437	-7.338351	0.338857
H	-3.376559	-6.839004	-1.337969
H	-4.460236	-6.232109	-0.065127
C	1.310590	1.072345	-0.037181
H	1.977054	0.486850	-0.680628
H	1.601825	0.890252	1.004161
C	1.466361	2.555116	-0.378561
H	0.796349	3.157111	0.243588
H	1.172894	2.716267	-1.424437
C	2.909449	3.033271	-0.179347
H	3.571026	2.403768	-0.791460
H	3.205464	2.887596	0.867198
C	3.502045	5.439685	0.276275
C	3.088844	4.476528	-0.556812
H	2.845715	4.741361	-1.589464
C	-0.757412	-3.221685	0.396258
C	-2.501581	-5.333217	-0.071559
C	-0.369018	-4.238153	-0.474910
C	-1.993994	-3.230532	1.038493
C	-2.859117	-4.293408	0.796410
C	-1.250826	-5.288946	-0.703104
H	0.601491	-4.208663	-0.959944
H	-2.275040	-2.426016	1.713023
H	-3.826787	-4.315221	1.290150
H	-0.964204	-6.089879	-1.378914
C	-2.453687	0.307544	0.826763
C	-4.970242	-0.893362	0.942153
C	-3.152305	0.255915	2.038713
C	-4.403166	-0.351477	2.098708
C	-4.283981	-0.828979	-0.270875
H	-2.697677	0.679334	2.929531
H	-4.935649	-0.404741	3.043306
H	-4.726069	-1.246679	-1.170136
H	-5.946557	-1.366822	0.987716
H	3.742209	5.162762	1.305870

C	3.721039	6.874783	-0.092294
H	3.316208	7.539132	0.682667
H	3.209552	7.116252	-1.033309
Si	5.563719	7.286019	-0.310126
C	6.224238	6.332036	-1.790943
H	7.274186	6.583242	-1.980343
H	5.653049	6.566899	-2.696635
H	6.164797	5.250419	-1.625383
C	5.736312	9.136929	-0.602167
H	6.785709	9.415818	-0.750915
H	5.355298	9.704144	0.254651
H	5.176352	9.450746	-1.490445
C	6.508391	6.792043	1.241088
H	7.559529	7.093558	1.166424
H	6.482339	5.707622	1.396093
H	6.084666	7.271786	2.130936
C	-3.021545	-0.240595	-0.329204
H	-2.489240	-0.207305	-1.274890

 SCF energy: -1921.844754370

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.512287

Enthalpy correction: 0.546690

Free energy correction: 0.443354

1-PF-SN2-C6-CG1

H	-2.609568	0.567531	2.675610
C	-3.021672	0.070996	1.801925
C	-4.044489	-1.201281	-0.462309
C	-2.285763	0.065846	0.611076
C	-4.255897	-0.569216	1.864425
C	-4.768933	-1.203991	0.730654
C	-2.800173	-0.576400	-0.522433
H	-4.817221	-0.575494	2.793680
H	-5.731791	-1.704279	0.778262
H	-2.240778	-0.586686	-1.452875
H	-4.444974	-1.691222	-1.344590
C	-0.971317	0.778624	0.597448
O	-0.735970	1.686459	1.369791
C	0.073506	0.380935	-0.457674
H	-0.302315	0.730564	-1.427714
O	0.096259	-1.059252	-0.647141
S	0.503402	-2.029674	0.578863
O	1.763335	-2.659022	0.218778
O	0.410900	-1.267422	1.816995
C	-0.801505	-3.216127	0.502716
C	-2.874465	-5.062309	0.369437
C	-1.732712	-3.259050	1.534120
C	-0.873506	-4.073910	-0.596360
C	-1.917498	-4.987670	-0.655557
C	-2.765881	-4.192135	1.458504
H	-1.655237	-2.578575	2.376067
H	-0.132325	-4.027522	-1.388928
H	-1.990159	-5.661352	-1.505195
H	-3.499750	-4.238668	2.258453
C	-3.997526	-6.059447	0.282764
H	-3.608446	-7.068736	0.117688
H	-4.657503	-5.822126	-0.558252
H	-4.594038	-6.061782	1.197611
C	1.461440	0.954686	-0.209611
H	2.168282	0.353316	-0.793008
H	1.719346	0.846271	0.849553
C	1.581159	2.418253	-0.638013
H	0.853338	3.026717	-0.089843
H	1.335063	2.501696	-1.705179
C	2.986251	2.966266	-0.397521
H	3.718599	2.350922	-0.937055
H	3.230922	2.884564	0.670164
C	3.133842	4.426902	-0.839540
H	2.378820	5.027135	-0.312850

H	2.921369	4.510889	-1.912790
C	4.502746	4.974417	-0.551313
H	4.801336	4.998348	0.499956
C	5.367467	5.402131	-1.476062
H	5.066511	5.373467	-2.525358
C	6.742233	5.929285	-1.187538
H	6.853558	6.958138	-1.548281
H	7.507137	5.332304	-1.697049
H	6.954395	5.916484	-0.114299

SCF energy: -1552.560771620

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.439570

Enthalpy correction: 0.467595

Free energy correction: 0.379026

1-PF-SN2-C6-CG2

H	-2.486147	0.470707	2.751142
C	-2.934513	-0.008154	1.885551
C	-4.052470	-1.233136	-0.359669
C	-2.252918	0.018786	0.662941
C	-4.161959	-0.655913	1.988293
C	-4.722631	-1.267163	0.864151
C	-2.815319	-0.599505	-0.461311
H	-4.680999	-0.686727	2.941341
H	-5.680037	-1.773988	0.943350
H	-2.299402	-0.585518	-1.416545
H	-4.489755	-1.705275	-1.234180
C	-0.944438	0.740095	0.607282
O	-0.669664	1.613789	1.405560
C	0.039819	0.398207	-0.523426
H	-0.403664	0.768777	-1.456178
O	0.082042	-1.034665	-0.761741
S	0.567196	-2.041250	0.405064
O	1.788343	-2.671601	-0.068552
O	0.576680	-1.310979	1.665569
C	-0.751807	-3.214785	0.401352
C	-2.861359	-5.023642	0.379352
C	-1.599506	-3.274840	1.501591
C	-0.923032	-4.040247	-0.711448
C	-1.984132	-4.936173	-0.713625
C	-2.651417	-4.189464	1.481531
H	-1.445008	-2.619600	2.352835
H	-0.245317	-3.981570	-1.558129
H	-2.136611	-5.582613	-1.573803
H	-3.322148	-4.247152	2.334357
C	-4.004757	-6.000602	0.351509
H	-3.637194	-7.022329	0.213468
H	-4.677963	-5.780317	-0.483253
H	-4.579621	-5.961783	1.279251
C	1.425859	0.999992	-0.343256
H	2.111977	0.435098	-0.984804
H	1.749197	0.870482	0.695126
C	1.477146	2.478230	-0.734734
H	0.739233	3.042048	-0.152865
H	1.200697	2.580106	-1.792906
C	2.863033	3.078883	-0.510810
H	3.609771	2.513458	-1.085023
H	3.137030	2.976542	0.548016
C	2.939932	4.558328	-0.911993
H	2.160328	5.107800	-0.368289

H	2.705802	4.654381	-1.977634
C	4.279754	5.163522	-0.590667
H	4.433220	5.423440	0.458573
C	5.304051	5.371333	-1.432443
C	6.603881	5.960613	-0.948517
H	6.837359	6.884479	-1.492014
H	7.435386	5.269442	-1.133501
H	6.574065	6.186718	0.120944
C	5.283025	5.042845	-2.902136
H	6.098767	4.349832	-3.141651
H	5.456625	5.947354	-3.498024
H	4.346564	4.589007	-3.231228

 SCF energy: -1591.859490820
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.467755
 Enthalpy correction: 0.496279
 Free energy correction: 0.408088

1-PF-SN2-C6-CG3

H	-2.659354	0.506108	2.720826
C	-3.053902	0.033148	1.826196
C	-4.031862	-1.177539	-0.491206
C	-2.291986	0.054474	0.651962
C	-4.291763	-0.602837	1.845421
C	-4.782533	-1.206412	0.685058
C	-2.783928	-0.557250	-0.508021
H	-4.873456	-0.629667	2.761678
H	-5.748489	-1.702759	0.699004
H	-2.204239	-0.546750	-1.425841
H	-4.414646	-1.643429	-1.394121
C	-0.975018	0.762248	0.683362
O	-0.751501	1.648356	1.483898
C	0.088425	0.388010	-0.361706
H	-0.269302	0.761041	-1.329967
O	0.112654	-1.047138	-0.585021
S	0.490135	-2.049047	0.625027
O	1.757947	-2.670443	0.279102
O	0.368559	-1.319156	1.880014
C	-0.813567	-3.230695	0.484414
C	-2.890458	-5.060395	0.239026
C	-1.770304	-3.302172	1.490509
C	-0.861277	-4.052199	-0.643310
C	-1.907741	-4.957553	-0.758882
C	-2.805056	-4.227329	1.358798
H	-1.712552	-2.647444	2.354215
H	-0.101158	-3.982025	-1.415994
H	-1.963732	-5.600157	-1.633502
H	-3.560409	-4.294954	2.136970
C	-4.009447	-6.055539	0.096971
H	-3.619418	-7.078488	0.115576
H	-4.528162	-5.922259	-0.857359
H	-4.735817	-5.950342	0.905743
C	1.473205	0.951953	-0.077044
H	2.186330	0.366929	-0.669422
H	1.717676	0.811194	0.981565
C	1.600104	2.426966	-0.461337
H	0.886235	3.025056	0.115633
H	1.339758	2.545109	-1.521810
C	3.014129	2.954864	-0.227654
H	3.730339	2.354731	-0.804215
H	3.279865	2.835099	0.831151
C	3.158850	4.429739	-0.623319
H	2.435155	5.017486	-0.041533

H	2.903557	4.555601	-1.682650
C	4.541679	4.952981	-0.371319
H	4.879317	4.926218	0.665951
C	5.353348	5.416866	-1.331265
H	4.981101	5.438552	-2.356666
C	6.725644	5.932500	-1.160037
C	9.343076	6.956631	-0.947250
C	7.421316	5.880567	0.059860
C	7.371621	6.501966	-2.267765
C	8.666235	7.010281	-2.165127
C	8.713446	6.387755	0.163584
H	6.954585	5.436194	0.934123
H	6.847452	6.545598	-3.219525
H	9.144426	7.447629	-3.036800
H	9.234528	6.336204	1.115250
H	10.351778	7.349517	-0.862319

 SCF energy: -1744.240251750

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.493653

Enthalpy correction: 0.524672

Free energy correction: 0.428251

1-PF-SN2-C6-Si

H	-2.579686	0.751708	2.937891
C	-3.058204	0.316276	2.065591
C	-4.251502	-0.800462	-0.197551
C	-2.397262	0.360143	0.832457
C	-4.302108	-0.299466	2.169768
C	-4.899896	-0.857478	1.036538
C	-2.995944	-0.203644	-0.300254
H	-4.805263	-0.346871	3.130615
H	-5.870526	-1.337976	1.116971
H	-2.492430	-0.176434	-1.261807
H	-4.717439	-1.230771	-1.078649
C	-1.057943	1.022009	0.778595
O	-0.749798	1.894628	1.565558
C	-0.082143	0.607199	-0.335427
H	-0.495927	0.980402	-1.280536
O	-0.124636	-0.832446	-0.535529
S	0.412366	-1.802194	0.641730
O	1.777401	-2.192030	0.326885
O	0.138804	-1.148178	1.915318
C	-0.668385	-3.175419	0.407378
C	-2.395529	-5.312733	-0.003816
C	-1.906485	-3.177292	1.051515
C	-0.270388	-4.212773	-0.430704
C	-1.144303	-5.279239	-0.629731
C	-2.760716	-4.252108	0.839329
H	-2.193115	-2.357637	1.705266
H	0.701470	-4.191107	-0.913368
H	-0.847498	-6.097953	-1.278696
H	-3.727458	-4.270733	1.335777
C	-3.345695	-6.456859	-0.229136
H	-2.885555	-7.240582	-0.834680
H	-4.247211	-6.108162	-0.743541
H	-3.662177	-6.891822	0.723681
C	1.335229	1.130931	-0.155215
H	1.985350	0.533819	-0.804552
H	1.658468	0.973999	0.880683
C	1.472910	2.606662	-0.534130
H	0.820581	3.216767	0.099982
H	1.137507	2.743403	-1.571081
C	2.914147	3.094154	-0.399918
H	3.569403	2.483851	-1.036046
H	3.253237	2.947352	0.634648
C	3.077995	4.570850	-0.779321
H	2.389841	5.165356	-0.162009

H	2.781007	4.717791	-1.825597
C	4.486044	5.056225	-0.580833
H	4.871653	5.013256	0.441427
C	5.291237	5.499376	-1.554275
H	4.898474	5.535419	-2.573681
C	6.721842	5.907290	-1.380082
H	6.922816	6.855010	-1.897720
H	6.955401	6.056432	-0.317735
Si	7.922652	4.607426	-2.072588
C	7.560853	4.333537	-3.899599
H	8.277928	3.628838	-4.336143
H	7.630312	5.273385	-4.459311
H	6.556252	3.922696	-4.050353
C	7.694693	2.994226	-1.131057
H	8.417499	2.243081	-1.469974
H	6.690097	2.582906	-1.280281
H	7.842314	3.141881	-0.054910
C	9.681755	5.237476	-1.850802
H	10.410547	4.514597	-2.234563
H	9.905143	5.412401	-0.792226
H	9.830295	6.182213	-2.386078

SCF energy: -1961.140889890

Geometry optimization at
M062X(SMD,CH3CN)/6-
31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.540996

Enthalpy correction: 0.576610

Free energy correction: 0.470537

ANNEXE 2 : COORDONNÉES, ÉNERGIES ET CORRECTIONS THERMIQUES POUR LES
MOLÉCULES DU CHAPITRE 2

2-ADD-OH

C	-0.058050	3.903821	-0.900182
C	0.314060	4.164161	0.367552
H	-0.483710	4.137750	1.109871
C	1.673278	4.570580	0.838277
H	1.845853	4.226906	1.861346
H	1.738843	5.666257	0.844603
H	2.469007	4.191055	0.194560
Cl	1.153033	3.923641	-2.176355
C	-1.447192	3.638355	-1.344380
C	-4.095041	3.102875	-2.098730
C	-1.721825	2.744540	-2.389466
C	-2.514585	4.274462	-0.692527
C	-3.828523	4.003729	-1.066869
C	-3.038028	2.476448	-2.759263
H	-0.906896	2.250668	-2.910424
H	-2.316476	4.997008	0.093244
H	-4.644393	4.509123	-0.559401
H	-3.235637	1.777450	-3.566077
H	-5.119942	2.897563	-2.392149
I	0.103070	0.953317	0.347401
C	1.673634	1.353751	1.644971
C	3.747097	1.959225	3.346955
C	1.379855	1.630975	2.981172
C	2.971262	1.378822	1.132131
C	4.014071	1.683594	2.004836
C	2.439001	1.931416	3.834961
H	0.356563	1.616813	3.341890
H	3.161583	1.173126	0.083627
H	5.032759	1.709891	1.632105
H	2.238771	2.149745	4.878846
H	4.565414	2.200826	4.018019
O	0.031064	-0.971948	0.643034
H	0.662480	-1.405647	0.037721

SCF energy: -1126.857642010

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.259255

Enthalpy correction: 0.279026

Free energy correction: 0.209243

2-ADD-TsO

C	2.347098	3.865721	-0.518229
C	2.351128	3.927895	0.858688
H	1.368892	3.994171	1.324407
C	3.527095	4.288043	1.710168
H	3.366541	3.954387	2.737038
H	3.618322	5.381654	1.719241
H	4.466031	3.872264	1.338684
Cl	3.852512	4.005680	-1.366345
C	1.136705	3.748612	-1.344859
C	-1.194522	3.468314	-2.861399
C	1.178131	3.107418	-2.593887
C	-0.084669	4.251338	-0.863602
C	-1.240823	4.112806	-1.624720
C	0.015777	2.965617	-3.342874
H	2.112869	2.704763	-2.970515
H	-0.128186	4.779016	0.083398
H	-2.176884	4.517476	-1.253912
H	0.054569	2.460319	-4.302317
H	-2.099443	3.361825	-3.451548
I	1.996832	1.299415	0.823061
C	3.929713	1.095434	1.571580
C	6.487516	0.860592	2.545000
C	4.108433	1.025667	2.953634
C	4.985173	1.046279	0.660905
C	6.279578	0.938986	1.168027
C	5.409377	0.892132	3.433456
H	3.262283	1.072154	3.632258
H	4.803282	1.085116	-0.408387
H	7.119646	0.903542	0.481993
H	5.578788	0.821910	4.503317
H	7.497636	0.765859	2.931503
O	1.568836	-0.698994	1.271514
S	2.342075	-1.936371	0.626264
O	1.369858	-3.017928	0.561727
O	3.001747	-1.496383	-0.598073
C	3.569816	-2.317812	1.842791
C	5.493052	-2.923997	3.758688
C	4.911897	-2.293015	1.483484
C	3.158870	-2.648261	3.136093
C	4.127279	-2.944467	4.085767
C	5.867484	-2.602797	2.451197
H	5.206074	-2.031490	0.472057
H	2.104647	-2.667774	3.396729
H	3.823392	-3.198094	5.097892

H	6.920499	-2.584130	2.183681
C	6.527242	-3.218642	4.810619
H	6.583825	-2.392699	5.528501
H	7.516077	-3.351698	4.366172
H	6.269533	-4.121752	5.371433

 SCF energy: -1945.618917150

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.379199

Enthalpy correction: 0.408229

Free energy correction: 0.315642

2-CET-IOD

C	0.107821	-0.194915	0.086784
C	-0.643808	1.019398	-0.341577
C	-1.943870	3.338367	-1.190195
C	-2.042910	1.054559	-0.407210
C	0.099766	2.152920	-0.696777
C	-0.548539	3.304976	-1.130399
C	-2.688959	2.218247	-0.819356
H	-2.636737	0.191303	-0.123653
H	1.183764	2.113087	-0.646107
H	0.030916	4.175330	-1.422071
H	-3.773530	2.246268	-0.859068
H	-2.450263	4.237992	-1.527247
C	-0.513698	-1.571637	-0.140477
H	-1.603419	-1.565687	-0.106739
I	-0.158842	-2.062082	-2.256764
C	-1.602425	-0.800797	-3.109140
C	-3.490053	0.884373	-4.188410
C	-2.943375	-1.166178	-3.024643
C	-1.171801	0.374315	-3.720031
C	-2.137426	1.218735	-4.267531
C	-3.891787	-0.300411	-3.569941
H	-3.243450	-2.091671	-2.544108
H	-0.118255	0.630379	-3.762624
H	-1.827078	2.141892	-4.746891
H	-4.944280	-0.559110	-3.511962
H	-4.235191	1.551050	-4.611227
C	0.097651	-2.671845	0.697514
H	1.175572	-2.749046	0.543904
H	-0.376983	-3.631197	0.484920
H	-0.080223	-2.420074	1.748385
O	1.215413	-0.118441	0.584344

SCF energy: -666.141124180

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.248775

Enthalpy correction: 0.265588

Free energy correction: 0.203516

2-CET-IOD-Cl

C	0.415832	0.149137	-0.167470
C	-1.731957	-1.370605	0.774382
C	-0.476015	-0.447964	-1.068719
C	0.221161	-0.014770	1.210533
C	-0.857240	-0.764272	1.676861
C	-1.539919	-1.212678	-0.600189
H	-0.315251	-0.319657	-2.134820
H	0.890873	0.446747	1.929149
H	-1.008306	-0.881378	2.745668
H	-2.217381	-1.686963	-1.303479
H	-2.562028	-1.966908	1.141630
C	2.867113	-2.006964	0.867125
C	1.284407	-3.675385	2.381307
C	1.988328	-2.865756	0.211954
C	2.982541	-1.955936	2.252189
C	2.173414	-2.804267	3.010523
C	1.193192	-3.708064	0.988252
H	1.922984	-2.878263	-0.871323
H	3.679145	-1.275917	2.731912
H	2.245114	-2.781140	4.093368
H	0.498390	-4.384417	0.499927
H	0.658803	-4.331857	2.978223
C	2.826171	1.091272	0.075482
C	1.553196	0.935070	-0.735411
O	1.485034	1.422114	-1.851272
C	3.669746	2.283450	-0.333875
H	4.571855	2.346278	0.277998
H	3.080076	3.192939	-0.180069
H	3.949510	2.236862	-1.388854
H	2.656882	1.049396	1.150754
I	4.046647	-0.709051	-0.282384
Cl	5.736186	-3.206754	-0.659073

SCF energy: -1126.490228000

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.249249

Enthalpy correction: 0.268430

Free energy correction: 0.199387

2-Cl-VIN

C	-0.228120	0.051793	1.068791
C	0.216535	-0.117193	-0.180240
H	0.698407	0.751342	-0.626641
C	0.140708	-1.344298	-1.028074
H	1.148694	-1.680254	-1.295110
H	-0.375451	-1.116490	-1.967161
H	-0.380643	-2.164983	-0.533765
Cl	-0.978886	-1.293820	1.932127
C	-0.144230	1.317483	1.836088
C	0.080479	3.742528	3.235438
C	0.099997	1.323686	3.216159
C	-0.292377	2.542606	1.169106
C	-0.174498	3.744771	1.863628
C	0.214949	2.527642	3.908299
H	0.210606	0.385033	3.750420
H	-0.516441	2.553279	0.106647
H	-0.296761	4.684109	1.332673
H	0.411484	2.514469	4.976141
H	0.165547	4.679697	3.777077

SCF energy: -808.395516993

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.153314

Enthalpy correction: 0.163600

Free energy correction: 0.117818

2-EPOX

C	2.137920	1.265885	1.552332
C	1.053560	1.860560	0.705206
C	-1.021409	2.846898	-0.887666
C	-0.276550	1.668953	1.088658
C	1.343513	2.544385	-0.479426
C	0.307562	3.033157	-1.272623
C	-1.310133	2.164573	0.293445
H	-0.498165	1.134798	2.007159
H	2.374528	2.696836	-0.783515
H	0.540258	3.562512	-2.191580
H	-2.341025	2.017456	0.600965
H	-1.826521	3.232715	-1.505636
Cl	3.595194	2.301360	1.678442
O	1.755293	0.674699	2.748359
C	2.300126	-0.189592	1.725696
H	1.536962	-0.795690	1.236870
C	3.600598	-0.871639	2.021606
H	4.082867	-1.164005	1.083888
H	3.412206	-1.777120	2.605328
H	4.274117	-0.222140	2.582691

SCF energy: -883.583198672

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.158262

Enthalpy correction: 0.169053

Free energy correction: 0.121847

2-ET1-OH

C	0.648909	0.310914	-0.197682
C	2.963203	0.367363	0.820695
H	3.474329	0.028251	1.724184
H	2.896079	1.461109	0.850805
H	3.574492	0.085384	-0.042679
Cl	1.334708	0.717118	-1.747486
C	-0.766239	-0.136039	-0.204257
C	-3.382780	-1.120382	-0.108561
C	-1.402657	-0.558744	-1.376800
C	-1.453461	-0.201762	1.019127
C	-2.753535	-0.689023	1.063086
C	-2.706104	-1.053913	-1.323974
H	-0.887939	-0.515223	-2.330470
H	-0.980445	0.160502	1.926077
H	-3.281317	-0.724381	2.010922
H	-3.189235	-1.382241	-2.239098
H	-4.399780	-1.498995	-0.071641
C	3.104844	-2.670636	1.605273
C	5.022426	-2.833478	3.585888
C	2.697686	-2.655596	2.936857
C	4.444712	-2.764790	1.237231
C	5.406422	-2.850091	2.244581
C	3.673792	-2.737857	3.930827
H	1.646634	-2.579043	3.198065
H	4.737129	-2.765251	0.191666
H	6.455824	-2.921553	1.976105
H	3.374796	-2.728124	4.974283
H	5.776270	-2.895302	4.364658
O	1.911792	-4.583461	-0.210308
H	2.668656	-4.732958	-0.798052
O	-0.420821	4.362398	0.945886
S	0.006577	3.396981	-0.078600
O	1.051867	3.859259	-1.001057
O	0.392790	2.086438	0.612321
C	-1.426230	2.998245	-1.060615
C	-3.675599	2.301017	-2.563935
C	-2.632486	2.728800	-0.409699
C	-1.329828	2.931503	-2.445297
C	-2.458919	2.582451	-3.190205
C	-3.746131	2.381787	-1.163771
H	-2.695711	2.789156	0.673216
H	-0.385348	3.149615	-2.933493
H	-2.389338	2.529603	-4.273485
H	-4.687103	2.165521	-0.663171

C	-4.892391	1.910059	-3.359241
H	-4.684560	1.921877	-4.431659
H	-5.724912	2.592519	-3.160550
H	-5.225592	0.903244	-3.084602
C	1.570773	-0.222085	0.757547
H	1.088834	-0.356019	1.727689
I	1.654916	-2.544165	0.093378

 SCF energy: -2021.56409514

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -361 cm-1

Zero-point correction: 0.391513

Enthalpy correction: 0.421724

Free energy correction: 0.329119

2-ET1-TsO

C	0.482045	2.008563	-0.192626
C	-0.070513	2.137593	1.178439
H	-1.092615	2.515714	1.122454
C	0.756374	2.895841	2.199112
H	0.173901	3.003508	3.115895
H	0.984443	3.888419	1.801807
H	1.689924	2.380614	2.439000
Cl	2.174279	2.094321	-0.306231
C	-0.257356	1.522625	-1.322281
C	-1.712452	0.494981	-3.476064
C	0.394708	1.180154	-2.530086
C	-1.663074	1.361354	-1.228533
C	-2.376977	0.846346	-2.295365
C	-0.330536	0.665379	-3.592249
H	1.465159	1.311494	-2.629335
H	-2.197606	1.634845	-0.325318
H	-3.451782	0.722188	-2.215050
H	0.177998	0.399054	-4.512431
H	-2.278339	0.092317	-4.311094
I	-0.483874	0.104032	1.988137
C	1.305148	-0.744369	1.307502
C	3.675882	-1.779752	0.362558
C	2.425495	-0.703607	2.133927
C	1.327980	-1.299247	0.028876
C	2.535759	-1.813550	-0.442456
C	3.620545	-1.234759	1.645956
H	2.371866	-0.273513	3.128758
H	0.430687	-1.335154	-0.580351
H	2.577625	-2.246341	-1.437045
H	4.506128	-1.218031	2.273231
H	4.610906	-2.186404	-0.010203
O	-0.796045	-2.096335	3.197852
S	-1.020278	-3.410191	2.483139
O	-2.214698	-4.107495	2.988680
O	-0.964514	-3.225800	1.020104
C	0.388337	-4.409958	2.939538
C	2.637649	-5.880750	3.717476
C	1.585549	-4.262031	2.239067
C	0.299394	-5.280428	4.021031
C	1.425027	-6.012143	4.401957
C	2.700260	-4.996154	2.630925
H	1.637738	-3.587088	1.389513
H	-0.640181	-5.390409	4.553685
H	1.358151	-6.696799	5.243342

H	3.634170	-4.884851	2.084443
C	3.850838	-6.676781	4.120578
H	4.708089	-6.019356	4.295903
H	4.134624	-7.378052	3.328875
H	3.662483	-7.249383	5.031745
O	0.201678	6.330286	-1.734932
S	0.131566	4.857081	-1.780980
O	1.132138	4.217259	-2.655594
O	0.131008	4.271277	-0.394639
C	-1.472142	4.441086	-2.453387
C	-3.999586	3.873724	-3.512785
C	-2.603758	4.555468	-1.642396
C	-1.588630	4.054738	-3.783977
C	-2.852284	3.771941	-4.305568
C	-3.856665	4.271761	-2.175134
H	-2.501395	4.854083	-0.602613
H	-0.699403	3.961832	-4.400122
H	-2.945738	3.462561	-5.343656
H	-4.739414	4.356462	-1.546072
C	-5.358634	3.535585	-4.065609
H	-6.112765	4.247351	-3.717875
H	-5.671414	2.538988	-3.733099
H	-5.352881	3.537912	-5.158350

 SCF energy: -2840.359858890

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -143 cm-1

Zero-point correction: 0.512612

Enthalpy correction: 0.552245

Free energy correction: 0.436601

2-ET2-Cl

C	1.587637	-1.144710	0.151749
C	1.628200	0.252886	-0.371132
C	1.511593	2.851944	-1.372654
C	0.614784	1.120839	0.050814
C	2.581563	0.684706	-1.299203
C	2.515497	1.981719	-1.800350
C	0.563855	2.420483	-0.445495
H	-0.149148	0.779021	0.741603
H	3.385315	0.030002	-1.620853
H	3.258865	2.314644	-2.517126
H	-0.223569	3.088754	-0.111693
H	1.471123	3.865105	-1.760273
C	1.466396	-2.317832	-0.741617
I	-1.514204	-1.893098	-1.047822
C	-1.218350	-1.093584	-2.967453
C	-0.710324	-0.057161	-5.491294
C	-1.281426	-1.938014	-4.075445
C	-0.913774	0.260998	-3.099873
C	-0.657637	0.774391	-4.372138
C	-1.026403	-1.407681	-5.341509
H	-1.519452	-2.990281	-3.957514
H	-0.874256	0.907726	-2.229525
H	-0.415956	1.827619	-4.480911
H	-1.072898	-2.058263	-6.209470
H	-0.508508	0.346762	-6.478458
Cl	3.362237	-1.954639	0.277132
O	0.924041	-1.354980	1.317214
S	1.511523	-0.768606	2.805474
O	1.910165	-1.973709	3.495651
O	2.467226	0.275641	2.509529
C	0.024111	-0.123663	3.467221
C	-2.336317	0.888331	4.504915
C	-0.930952	-1.017581	3.956763
C	-0.160531	1.256958	3.486153
C	-1.350044	1.751413	4.012828
C	-2.110602	-0.497207	4.469196
H	-0.754728	-2.088739	3.938256
H	0.602472	1.927053	3.102149
H	-1.513322	2.824487	4.041111
H	-2.869392	-1.172991	4.853420
C	-3.617868	1.425309	5.077331
H	-4.480922	0.945891	4.605939
H	-3.693458	2.505032	4.934012
H	-3.672883	1.214336	6.150389

H	1.181014	-3.239826	-0.238575
C	1.703430	-2.330056	-2.203085
H	2.710375	-2.710158	-2.408772
H	1.590140	-1.345377	-2.658968
H	1.005361	-3.043897	-2.647640

 SCF energy: -1945.628650030

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -370 cm-1

Zero-point correction: 0.378707

Enthalpy correction: 0.407256

Free energy correction: 0.315532

2-ET2-Cl-OH

C	1.517430	-1.161088	0.150511
C	1.583748	0.233911	-0.367758
C	1.506897	2.840848	-1.359331
C	0.636482	1.143957	0.120071
C	2.497178	0.635235	-1.351282
C	2.450716	1.933861	-1.846268
C	0.604733	2.446111	-0.373914
H	-0.103627	0.840153	0.854111
H	3.255678	-0.048414	-1.717799
H	3.161074	2.240686	-2.606812
H	-0.134576	3.143312	0.006339
H	1.479072	3.854491	-1.746802
C	1.430044	-2.339933	-0.733993
I	-1.420692	-1.991794	-1.080761
C	-1.165434	-1.132777	-2.977864
C	-0.712621	-0.014144	-5.474398
C	-1.242308	-1.943956	-4.109511
C	-0.871237	0.227417	-3.071070
C	-0.643547	0.782423	-4.330957
C	-1.015004	-1.371511	-5.362367
H	-1.469669	-3.001316	-4.019777
H	-0.816449	0.845046	-2.180180
H	-0.410791	1.840156	-4.411373
H	-1.072315	-1.994045	-6.249946
H	-0.533147	0.422876	-6.451762
Cl	3.402525	-1.963846	0.282834
O	0.931333	-1.365840	1.319800
H	1.189863	-3.266640	-0.217113
C	1.723448	-2.379599	-2.190871
H	2.766479	-2.672190	-2.349524
H	1.546276	-1.421829	-2.682604
H	1.102039	-3.155516	-2.643062
H	1.056102	-0.603540	1.916830

SCF energy: -1126.888454480

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -450 cm⁻¹

Zero-point correction: 0.260384

Enthalpy correction: 0.278974

Free energy correction: 0.212549

2-ET2-OH

C	-0.012333	1.626758	0.228317
C	0.349843	2.274639	-1.082261
C	0.977144	3.639217	-3.433048
C	-0.289684	1.934757	-2.276971
C	1.297395	3.305585	-1.063173
C	1.606582	3.986093	-2.236202
C	0.031500	2.616513	-3.450600
H	-1.035608	1.147225	-2.314118
H	1.792771	3.577767	-0.135597
H	2.340830	4.784914	-2.214807
H	-0.463415	2.343665	-4.376992
H	1.223480	4.167212	-4.349056
Cl	1.403455	1.127695	1.168844
O	-0.845296	2.464333	1.061876
C	0.083474	-2.826942	0.362195
C	0.326512	-4.409660	2.628390
C	1.282616	-2.817100	1.074839
C	-0.995189	-3.615889	0.761198
C	-0.864434	-4.409424	1.902267
C	1.396654	-3.616418	2.213124
H	2.114035	-2.199512	0.750659
H	-1.921757	-3.612993	0.196086
H	-1.699400	-5.026631	2.219758
H	2.326654	-3.614821	2.773392
H	0.421330	-5.028261	3.515342
C	-1.494678	-0.116113	1.510181
H	-0.609615	-0.444600	2.055148
H	-2.082385	-0.969969	1.163660
H	-2.150890	0.456995	2.178390
C	-1.192064	0.743544	0.354044
H	-1.977847	0.914062	-0.380075
I	-0.117078	-1.590758	-1.321953
H	-1.222602	3.188116	0.517138

SCF energy: -1126.870720370

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -437 cm⁻¹

Zero-point correction: 0.259696

Enthalpy correction: 0.278472

Free energy correction: 0.209455

2-ET2-Ph

C	1.006247	-0.182787	-0.328526
C	1.211114	1.180166	-1.010824
C	1.495074	3.675799	-2.197425
C	0.321859	2.221705	-0.678090
C	2.228723	1.386602	-1.962579
C	2.368163	2.635536	-2.542546
C	0.474776	3.468981	-1.269566
H	-0.477335	2.050965	0.037647
H	2.906553	0.583826	-2.232386
H	3.159517	2.806265	-3.264315
H	-0.203206	4.274276	-1.008678
H	1.613038	4.650410	-2.660709
C	0.002054	-0.429481	-1.367447
Cl	2.418121	-1.260557	-0.348336
O	0.415730	-0.112798	0.928738
S	1.315679	0.414549	2.238831
O	1.674417	-0.783427	2.967174
O	2.339216	1.305357	1.728546
C	0.063919	1.304915	3.088526
C	-1.917163	2.709243	4.426295
C	-0.819103	0.603608	3.908650
C	-0.011256	2.686802	2.917986
C	-1.008951	3.379087	3.594927
C	-1.810407	1.318910	4.570255
H	-0.732866	-0.471891	4.028758
H	0.694399	3.206262	2.276799
H	-1.082758	4.456573	3.478954
H	-2.510266	0.791978	5.212263
C	-2.969887	3.474941	5.177139
H	-2.572717	3.811722	6.141330
H	-3.843666	2.850372	5.377011
H	-3.284242	4.360927	4.620234
I	-1.092051	-2.983053	-0.029260
C	-0.555463	-4.150652	-1.687840
C	0.174850	-5.635615	-3.916157
C	0.749749	-4.633395	-1.787924
C	-1.501721	-4.397789	-2.682906
C	-1.126374	-5.146919	-3.799477
C	1.108423	-5.379749	-2.911163
H	1.475155	-4.433971	-1.005781
H	-2.512804	-4.014113	-2.592547
H	-1.857004	-5.344058	-4.577932
H	2.122222	-5.759081	-2.995903
H	0.460416	-6.216007	-4.787898

C	0.256460	-0.959100	-2.719331
H	1.264419	-1.350648	-2.855462
H	0.046711	-0.169925	-3.450645
H	-0.485272	-1.744505	-2.910923
H	-0.992487	-0.050258	-1.137487

 SCF energy: -1945.631166590
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)
 1 imaginary frequency: -295 cm-1
 Zero-point correction: 0.378881
 Enthalpy correction: 0.407166
 Free energy correction: 0.315810

2-ET2-Ph-OH

C	0.962130	-0.164089	-0.298481
C	1.181759	1.199218	-0.997987
C	1.507892	3.701130	-2.165869
C	0.314328	2.254385	-0.653467
C	2.200030	1.397785	-1.951257
C	2.361397	2.649176	-2.521528
C	0.487587	3.503895	-1.235804
H	-0.481865	2.090518	0.065941
H	2.860601	0.585197	-2.234872
H	3.152903	2.810707	-3.245320
H	-0.174900	4.319205	-0.966426
H	1.640412	4.677225	-2.622213
C	0.024960	-0.447758	-1.381883
Cl	2.431252	-1.190140	-0.249334
O	0.355147	-0.092389	0.921578
I	-1.070394	-3.015214	-0.030305
C	-0.559682	-4.182405	-1.697721
C	0.136002	-5.662956	-3.941142
C	0.750860	-4.641850	-1.833118
C	-1.527828	-4.450498	-2.665955
C	-1.170058	-5.197051	-3.789997
C	1.092040	-5.386066	-2.963312
H	1.494563	-4.424657	-1.073090
H	-2.542719	-4.084399	-2.549433
H	-1.918274	-5.410144	-4.547290
H	2.109963	-5.747022	-3.074988
H	0.407949	-6.241392	-4.818517
C	0.338548	-1.001528	-2.709711
H	1.355478	-1.382621	-2.799177
H	0.143488	-0.235730	-3.469234
H	-0.385091	-1.802161	-2.909474
H	-0.983976	-0.077061	-1.202880
H	0.911697	0.417590	1.536868

SCF energy: -1126.884364230

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -284 cm⁻¹

Zero-point correction: 0.259506

Enthalpy correction: 0.278289

Free energy correction: 0.209668

2-ET2-TsO

C	1.256420	0.598806	-0.657948
C	0.211394	1.513053	-1.291296
C	-1.808886	3.072541	-2.396959
C	-0.604585	2.280073	-0.455990
C	0.018472	1.514216	-2.673761
C	-0.992344	2.299348	-3.222546
C	-1.611748	3.062481	-1.016260
H	-0.463302	2.265597	0.619017
H	0.640832	0.906972	-3.324063
H	-1.140338	2.303821	-4.297888
H	-2.241764	3.664550	-0.369413
H	-2.595999	3.682312	-2.829395
Cl	2.748802	0.532085	-1.678241
O	1.580155	1.147508	0.596060
S	2.621083	0.305384	1.576065
O	2.456044	-1.086500	1.157815
C	-1.990501	-2.059750	-2.842706
C	-1.499539	-3.569651	-5.118192
C	-1.751370	-1.409906	-4.054076
C	-1.992138	-3.452620	-2.750225
C	-1.745754	-4.203843	-3.899472
C	-1.504342	-2.177104	-5.193847
H	-1.761319	-0.326335	-4.112728
H	-2.179757	-3.944270	-1.800999
H	-1.746206	-5.287747	-3.837136
H	-1.317662	-1.678620	-6.140127
H	-1.306569	-4.160707	-6.008035
C	0.935178	-1.895875	-1.393620
H	0.847557	-1.593006	-2.446789
H	0.325443	-2.768451	-1.169070
H	2.002691	-2.143660	-1.254481
C	1.870598	0.608064	3.130487
C	0.662652	1.123362	5.570784
C	0.747648	-0.138785	3.495112
C	2.407213	1.599396	3.947214
C	1.791308	1.847114	5.171045
C	0.153083	0.129215	4.719142
H	0.352676	-0.914465	2.845853
H	3.282856	2.160720	3.638140
H	2.195871	2.614360	5.824097
H	-0.719337	-0.441437	5.024680
C	-0.001892	1.391332	6.891674
H	-1.058595	1.636018	6.746543
H	0.479802	2.218527	7.416658

H	0.041979	0.502194	7.528714
O	3.917446	0.936927	1.495583
C	0.669681	-0.795371	-0.485591
H	0.128930	-0.951392	0.443685
I	-2.311865	-0.916485	-1.117515

 SCF energy: -1945.624357500

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

1 imaginary frequency: -129 cm-1

Zero-point correction: 0.378839

Enthalpy correction: 0.406713

Free energy correction: 0.317705

2-HTIB

I	0.716580	0.280098	1.162327
C	-0.911344	-0.989725	1.504747
C	-3.088873	-2.627006	1.926756
C	-1.027536	-2.154644	0.750678
C	-1.846179	-0.623635	2.468828
C	-2.949064	-1.454938	2.670168
C	-2.130055	-2.978968	0.975025
H	-0.278237	-2.418971	0.011010
H	-1.721411	0.282044	3.055030
H	-3.689561	-1.187690	3.417435
H	-2.237542	-3.894728	0.401350
H	-3.943964	-3.274730	2.095615
O	-0.479689	1.672349	0.402465
H	-0.807572	2.250125	1.111711
O	1.942495	-1.506633	1.857438
S	1.968622	-2.032667	3.303867
O	3.314402	-2.527658	3.610388
O	1.402082	-1.038515	4.224060
C	0.869256	-3.433051	3.280413
C	-0.845748	-5.634818	3.228790
C	-0.224976	-3.465462	4.136711
C	1.133096	-4.487226	2.403985
C	0.272480	-5.578438	2.382327
C	-1.074540	-4.572632	4.107582
H	-0.413467	-2.635301	4.810238
H	1.994407	-4.451717	1.742658
H	0.466896	-6.400698	1.698424
H	-1.935185	-4.602124	4.770876
C	-1.796566	-6.799197	3.157731
H	-2.486366	-6.674112	2.314908
H	-2.393640	-6.878656	4.069440
H	-1.259500	-7.739474	3.005919

SCF energy: -1213.207928550

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.237730

Enthalpy correction: 0.257893

Free energy correction: 0.188180

2-INT1-OH

I	2.523542	4.013559	-0.122532
C	0.723104	2.998507	0.019077
C	-1.652664	1.629194	0.230496
C	0.398080	2.068654	-0.971483
C	-0.101894	3.258234	1.115456
C	-1.302865	2.558986	1.211326
C	-0.810138	1.385443	-0.855992
H	1.066832	1.885468	-1.805983
H	0.186069	3.980962	1.871364
H	-1.961058	2.740089	2.054690
H	-1.088322	0.659892	-1.613258
H	-2.588791	1.086207	0.315440
O	1.933089	5.474268	-1.253873
H	1.575017	6.186438	-0.688625

SCF energy: -318.450653266

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.104757

Enthalpy correction: 0.113463

Free energy correction: 0.070582

2-INT1-TsO

I	2.299269	3.995488	-0.247478
C	0.605875	2.848005	0.064143
C	-1.654473	1.349959	0.490677
C	0.371910	1.748674	-0.766986
C	-0.256067	3.224724	1.097030
C	-1.406046	2.463306	1.294099
C	-0.768844	0.988436	-0.528744
H	1.060770	1.493392	-1.565910
H	-0.032348	4.079700	1.726823
H	-2.096554	2.734691	2.085704
H	-0.970386	0.119649	-1.147141
H	-2.546247	0.754522	0.660982
O	3.635921	2.674044	0.343936
S	3.725782	2.107928	1.901197
O	5.114838	1.713822	2.003295
O	3.164979	3.122619	2.772759
C	2.673635	0.698778	1.831047
C	0.991480	-1.499496	1.658266
C	1.493002	0.698115	2.569185
C	3.046688	-0.371342	1.016679
C	2.193679	-1.464650	0.935895
C	0.660995	-0.413724	2.478263
H	1.230158	1.542887	3.197710
H	3.976268	-0.351168	0.455547
H	2.463814	-2.306230	0.304538
H	-0.263718	-0.433772	3.048141
C	0.053493	-2.666218	1.525269
H	-0.664551	-2.476226	0.718732
H	-0.514701	-2.822504	2.445371
H	0.594480	-3.583111	1.279669

SCF energy: -1137.205274810

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.224199

Enthalpy correction: 0.242437

Free energy correction: 0.176157

2-INT2-OH

Cl	1.479072	1.084739	-2.460830
C	0.240859	0.175569	-0.149572
C	-1.839187	-1.346682	0.949822
C	-0.542606	-0.635820	-0.968655
C	-0.014974	0.212275	1.228665
C	-1.046616	-0.544835	1.774763
C	-1.582376	-1.390807	-0.418130
H	-0.360718	-0.681704	-2.036832
H	0.584663	0.846969	1.875805
H	-1.233750	-0.504858	2.843807
H	-2.191621	-2.010922	-1.069155
H	-2.647813	-1.934785	1.373761
C	2.328117	-2.302612	1.000523
C	1.116109	-3.316152	3.272353
C	1.313123	-3.244339	0.859682
C	2.759510	-1.864179	2.249319
C	2.141281	-2.378054	3.391111
C	0.706920	-3.749773	2.010347
H	1.005217	-3.581617	-0.124182
H	3.563199	-1.138913	2.339175
H	2.470638	-2.045993	4.370918
H	-0.092843	-4.478280	1.915102
H	0.638321	-3.712751	4.162984
O	3.590059	-3.689005	-1.014378
H	3.926821	-3.815323	-1.912469
O	0.160200	4.395139	0.517588
S	0.277511	3.551967	-0.659184
O	0.843433	4.101558	-1.877342
C	-1.271872	2.790343	-1.013444
C	-3.689780	1.531871	-1.545638
C	-2.116106	2.469385	0.051596
C	-1.614298	2.519176	-2.334395
C	-2.830600	1.889338	-2.589999
C	-3.319649	1.837321	-0.225760
H	-1.832781	2.704234	1.072942
H	-0.945376	2.791601	-3.143798
H	-3.112799	1.671590	-3.616011
H	-3.985498	1.572645	0.591562
C	-4.985473	0.818935	-1.814671
H	-5.207553	0.788861	-2.883487
H	-5.814462	1.309508	-1.296195
H	-4.933021	-0.211457	-1.445095
C	2.758575	0.555654	-0.108241
I	3.242065	-1.536357	-0.733625

C	1.404879	1.027094	-0.645818
O	1.267424	2.362728	-0.124939
H	2.669824	0.540636	0.981191
C	3.937844	1.416542	-0.540802
H	4.811234	1.171301	0.069091
H	3.718343	2.481571	-0.415232
H	4.203130	1.247365	-1.590225

 SCF energy: -2021.590201480

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.393714

Enthalpy correction: 0.423638

Free energy correction: 0.333757

2-INT2-TsO

Cl	1.624226	1.587670	-2.414644
C	0.379948	0.295762	-0.300031
C	-1.520905	-1.598627	0.494403
C	-0.237820	-0.515285	-1.250226
C	0.050092	0.148497	1.054807
C	-0.892061	-0.796094	1.449177
C	-1.190969	-1.456099	-0.850921
H	0.004836	-0.419119	-2.302768
H	0.514416	0.784863	1.803816
H	-1.138612	-0.900006	2.501625
H	-1.673985	-2.074555	-1.601606
H	-2.260397	-2.332503	0.800880
C	2.664906	-2.057328	0.773221
C	1.424400	-3.620523	2.671195
C	1.787680	-3.048708	0.346959
C	2.958397	-1.833291	2.115508
C	2.316592	-2.623726	3.069384
C	1.167629	-3.837392	1.317314
H	1.590192	-3.206031	-0.708583
H	3.663345	-1.063188	2.413520
H	2.527406	-2.463626	4.122148
H	0.477363	-4.616631	1.007240
H	0.935732	-4.238432	3.418777
O	4.485952	-3.282709	-1.455649
O	-0.310863	4.380913	0.758252
S	-0.029888	3.687175	-0.483815
O	0.527476	4.414316	-1.607266
C	-1.433336	2.761212	-1.002920
C	-3.614381	1.243870	-1.805118
C	-2.277624	2.224632	-0.027888
C	-1.661460	2.577093	-2.363161
C	-2.760286	1.815189	-2.754151
C	-3.362309	1.465114	-0.440973
H	-2.084769	2.393746	1.027090
H	-0.996855	3.017606	-3.098748
H	-2.953630	1.662332	-3.811864
H	-4.026387	1.032348	0.302671
C	-4.785534	0.398979	-2.221910
H	-4.886287	0.367955	-3.308763
H	-5.714713	0.788772	-1.795016
H	-4.664366	-0.626236	-1.855328
C	2.814292	1.049440	-0.013156
I	3.597551	-0.863046	-0.685273
C	1.429459	1.351684	-0.630999

O	1.091115	2.582539	0.006362
S	5.471593	-3.989151	-0.573269
O	6.066790	-3.078678	0.427726
O	6.453381	-4.767778	-1.355351
C	4.502492	-5.179866	0.346366
C	2.998299	-7.072240	1.758913
C	4.583803	-5.227213	1.733391
C	3.683257	-6.071629	-0.349075
C	2.937567	-7.008358	0.358381
C	3.832101	-6.175079	2.431489
H	5.222290	-4.524619	2.260119
H	3.624269	-6.028246	-1.433299
H	2.295948	-7.701760	-0.179922
H	3.889665	-6.209515	3.516814
C	2.151222	-8.060152	2.516298
H	1.135480	-7.669096	2.648737
H	2.564634	-8.256432	3.508779
H	2.070129	-9.007429	1.976127
C	3.885240	2.096468	-0.280266
H	4.757196	1.893707	0.344496
H	3.493521	3.084126	-0.022848
H	4.199566	2.109573	-1.327033
H	2.668191	0.904714	1.060753

 SCF energy: -2840.404892460

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.514103

Enthalpy correction: 0.553572

Free energy correction: 0.440137

2-INT3-CI

Enthalpy correction: 0.310762
Free energy correction: 0.238184

C	0.717225	0.096483	-1.505547
C	1.335521	1.388204	-1.646480
C	2.405823	3.934950	-1.922326
C	0.741728	2.477467	-0.976053
C	2.460314	1.586195	-2.473743
C	3.001559	2.857080	-2.585734
C	1.268807	3.749214	-1.131794
H	-0.167555	2.331833	-0.400320
H	2.936581	0.749667	-2.973491
H	3.887800	3.012805	-3.191008
H	0.796874	4.593601	-0.641092
H	2.827896	4.929359	-2.029951
C	0.582606	-0.916483	-2.624088
H	-0.227385	-1.591313	-2.344918
Cl	2.101041	-1.901579	-2.491195
C	0.375334	-0.360059	-4.015512
H	0.195855	-1.191884	-4.699249
H	1.226579	0.219025	-4.374027
H	-0.513454	0.278413	-4.006085
O	0.165122	-0.297735	-0.421034
S	0.750036	-0.013838	1.305688
O	0.759404	-1.394531	1.703167
O	1.948472	0.771356	1.180975
C	-0.589794	0.870068	1.966750
C	-2.708591	2.253968	3.071411
C	-1.789147	0.184748	2.188516
C	-0.410617	2.217707	2.283007
C	-1.485583	2.897805	2.841842
C	-2.843970	0.895514	2.737043
H	-1.890424	-0.867402	1.941083
H	0.537537	2.716027	2.105504
H	-1.371446	3.944564	3.105718
H	-3.788706	0.391407	2.918542
C	-3.868913	2.992672	3.672161
H	-4.184962	2.509898	4.602273
H	-4.724204	2.976124	2.989362
H	-3.611064	4.031472	3.886106

SCF energy: -1702.747211700

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.289449

2-INT3-Cl-OH

C	0.652891	0.131222	-1.585274
C	1.276254	1.418908	-1.669489
C	2.487014	3.923565	-1.819902
C	0.827895	2.477545	-0.842581
C	2.337371	1.641660	-2.577268
C	2.940583	2.886699	-2.638875
C	1.428796	3.720326	-0.927862
H	-0.016147	2.363421	-0.167177
H	2.717628	0.840348	-3.198851
H	3.765864	3.050577	-3.322622
H	1.072047	4.534793	-0.307509
H	2.958930	4.899497	-1.877780
C	0.716320	-0.969422	-2.621429
H	0.018242	-1.739463	-2.292256
Cl	2.352829	-1.725528	-2.482453
C	0.387243	-0.538521	-4.039451
H	0.320115	-1.432178	-4.662981
H	1.125524	0.141301	-4.464462
H	-0.589229	-0.044553	-4.035163
O	-0.078664	-0.219154	-0.588414
H	-0.114605	0.433961	0.143801

SCF energy: -884.017036668

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.171768

Enthalpy correction: 0.182948

Free energy correction: 0.135304

2-INT3-CYC

Enthalpy correction: 0.311041
Free energy correction: 0.242930

C	-0.331456	-0.082140	3.200103
C	-1.298705	-1.057762	3.910393
H	-0.720544	-1.935520	4.216873
C	1.025664	-0.012040	3.862464
C	3.480964	-0.015617	5.181552
C	2.008796	-0.938228	3.501214
C	1.264587	0.905303	4.888785
C	2.492877	0.898222	5.546636
C	3.236381	-0.932440	4.159922
H	1.827402	-1.659320	2.710902
H	0.503649	1.622256	5.179604
H	2.675108	1.612847	6.342699
H	4.000806	-1.645945	3.869658
H	4.439003	-0.012953	5.691868
Cl	-1.065691	1.537527	2.968874
C	-2.150573	-0.527171	5.026303
H	-2.839920	0.240276	4.670337
H	-1.490887	-0.099603	5.787460
H	-2.709871	-1.349800	5.474102
O	-0.180288	-0.649202	1.877431
O	-2.193148	-1.492564	2.808157
S	-1.361943	-1.662564	1.490942
O	-0.817953	-2.960103	1.213610
C	-2.338546	-1.025660	0.217964
C	-3.821413	-0.021715	-1.879717
C	-2.148371	-1.576334	-1.053629
C	-3.243123	0.009601	0.481223
C	-3.979984	0.499093	-0.584405
C	-2.900761	-1.057158	-2.096483
H	-1.440708	-2.381853	-1.220113
H	-3.381676	0.407375	1.480984
H	-4.695219	1.296945	-0.410458
H	-2.773445	-1.463514	-3.094895
C	-4.653784	0.503332	-3.011607
H	-5.607490	-0.035789	-3.046310
H	-4.151500	0.357301	-3.970214
H	-4.876139	1.564318	-2.877029

SCF energy: -1702.756678040

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.291206

2-INT3-Ph

Enthalpy correction: 0.310149
Free energy correction: 0.236467

C	1.779110	-0.122255	-1.854308
C	1.826681	1.354470	-2.121215
Cl	3.038210	2.263196	-1.314076
O	1.039710	1.910733	-2.892143
S	0.890212	3.822923	-3.413406
C	0.295962	4.463867	-1.932006
C	-0.674547	5.483800	0.437826
C	-1.057011	4.259957	-1.624943
C	1.181062	5.155836	-1.095253
C	0.672412	5.668393	0.087062
C	-1.525893	4.778974	-0.431417
H	-1.713710	3.719318	-2.299136
H	2.220750	5.303813	-1.369261
H	1.328436	6.223794	0.749803
H	-2.569742	4.642828	-0.166339
O	-0.112931	3.581178	-4.404981
O	2.255038	4.148257	-3.706550
C	-1.200220	6.013792	1.737110
H	-1.197371	5.213369	2.486314
H	-2.230599	6.361349	1.630153
H	-0.578651	6.829249	2.112000
C	0.513032	-0.739573	-2.413147
C	-1.843056	-1.884920	-3.396429
C	0.375520	-1.001799	-3.780101
C	-0.534555	-1.052361	-1.543946
C	-1.709159	-1.625626	-2.033169
C	-0.798792	-1.571111	-4.268713
H	1.181497	-0.760028	-4.467890
H	-0.428302	-0.850315	-0.481042
H	-2.515595	-1.869866	-1.348499
H	-0.897842	-1.771013	-5.331308
H	-2.755691	-2.331418	-3.779390
C	3.083634	-0.767772	-2.377048
H	3.953384	-0.399980	-1.829955
H	3.221724	-0.573472	-3.442922
H	3.002813	-1.844905	-2.219715
H	1.773084	-0.207181	-0.759559

SCF energy: -1702.741530050

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.288633

2-INT3-Ph-OH

C	1.767221	-0.113442	-1.857912
C	1.827415	1.345450	-2.122382
Cl	3.026237	2.291461	-1.414420
O	0.990787	1.891120	-2.895202
C	0.502736	-0.736348	-2.415703
C	-1.842043	-1.898032	-3.397860
C	0.370452	-1.001556	-3.782393
C	-0.541830	-1.053648	-1.544930
C	-1.711231	-1.636296	-2.034777
C	-0.800001	-1.578708	-4.270557
H	1.176221	-0.756985	-4.469569
H	-0.437377	-0.848611	-0.482619
H	-2.516435	-1.885330	-1.350569
H	-0.897226	-1.780673	-5.332819
H	-2.751506	-2.350938	-3.780724
C	3.080451	-0.762315	-2.375009
H	3.945676	-0.399968	-1.817929
H	3.224070	-0.566430	-3.439271
H	2.985560	-1.837753	-2.217182
H	1.770899	-0.197415	-0.761393
H	1.102827	2.863517	-3.034581

SCF energy: -884.000965941

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.171031

Enthalpy correction: 0.182099

Free energy correction: 0.134228

2-INT3-TsO

Enthalpy correction: 0.310927
Free energy correction: 0.238249

H	-1.824451	-0.959560	2.053476
C	-0.866030	-0.524156	1.795474
C	1.619778	0.601085	1.105390
C	0.337613	-1.273850	1.972959
C	-0.813471	0.753768	1.287416
C	0.425288	1.315359	0.941857
C	1.588285	-0.677383	1.618961
H	-1.725754	1.323138	1.151782
H	0.459034	2.324999	0.543489
H	2.519991	-1.211398	1.757402
H	2.566954	1.055361	0.838291
C	0.312493	-2.585086	2.465269
Cl	-1.144309	-3.316573	2.904590
C	1.519514	-3.497617	2.518745
H	2.426060	-2.909113	2.675168
C	1.624442	-4.268344	1.202476
H	2.516130	-4.895789	1.254078
H	1.722594	-3.565960	0.372023
H	0.742408	-4.895248	1.052002
O	1.383327	-4.461464	3.565678
S	1.741093	-3.900128	5.063027
O	1.068071	-2.612033	5.181500
O	3.181745	-3.962061	5.228536
C	0.945263	-5.128192	6.031269
C	-0.322506	-7.085927	7.531851
C	1.647253	-6.288630	6.352413
C	-0.371290	-4.915570	6.438646
C	-0.995167	-5.904065	7.190545
C	0.999535	-7.263840	7.102876
H	2.673514	-6.425711	6.026442
H	-0.891057	-3.997070	6.184304
H	-2.019451	-5.756616	7.520825
H	1.529035	-8.176054	7.362239
C	-1.001604	-8.129517	8.373720
H	-0.898717	-7.880602	9.435888
H	-0.556327	-9.114633	8.216805
H	-2.069789	-8.181420	8.148786

SCF energy: -1702.747530620

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.289940

2-INT4-Cl

H	-1.639717	-0.139136	0.197997
C	-1.030144	-0.018813	1.086998
C	0.546102	0.286940	3.369970
C	-0.261986	-1.085857	1.550951
C	-1.002547	1.203373	1.760881
C	-0.215986	1.359458	2.901617
C	0.525685	-0.931512	2.695278
H	-1.595567	2.033877	1.388954
H	-0.194545	2.311548	3.423402
H	1.138623	-1.755494	3.051293
H	1.162787	0.401132	4.256223
C	-0.255928	-2.419490	0.823043
C	-0.783436	-3.596739	1.677231
C	-0.807093	-4.922834	0.939509
H	0.193318	-5.155919	0.565141
H	-1.513904	-4.912636	0.103908
H	-1.111792	-5.717112	1.623706
O	1.146660	-2.825700	0.630195
S	1.988107	-2.420666	-0.692738
C	1.807261	-0.671370	-0.825973
C	1.444800	2.079693	-0.939123
C	2.476970	0.137388	0.094608
C	0.972708	-0.142252	-1.803615
C	0.804151	1.240247	-1.856350
C	2.284209	1.510455	0.032474
H	3.124894	-0.299421	0.848954
H	0.458486	-0.797254	-2.499013
H	0.157114	1.670152	-2.615573
H	2.789445	2.154738	0.747306
C	1.229873	3.567787	-0.966607
H	0.651284	3.882262	-0.090683
H	0.686855	3.873849	-1.863411
H	2.184808	4.100446	-0.933811
O	3.352938	-2.756866	-0.324960
O	1.384144	-3.071250	-1.845713
O	-0.913191	-2.282859	-0.376663
H	-0.933101	-3.130073	-0.852342
H	-0.174101	-3.664668	2.579479
Cl	-2.452385	-3.188821	2.241157

 SCF energy: -1778.793931710
 Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.305815

Enthalpy correction: 0.327541

Free energy correction: 0.256155

2-INT4-Cl-OH

H	-1.717231	-0.214096	0.262634
C	-1.057755	-0.070943	1.111650
C	0.633878	0.284700	3.302664
C	-0.218793	-1.110840	1.516376
C	-1.047743	1.143470	1.799260
C	-0.203703	1.324219	2.894990
C	0.626674	-0.927917	2.615045
H	-1.701710	1.948507	1.477467
H	-0.197695	2.269830	3.428814
H	1.283179	-1.734837	2.930059
H	1.294979	0.418007	4.153685
C	-0.209026	-2.453551	0.798710
C	-0.846214	-3.577520	1.652935
C	-0.844801	-4.935102	0.974772
H	0.179910	-5.208483	0.710820
H	-1.461999	-4.937647	0.070918
H	-1.241943	-5.691279	1.655414
O	1.110274	-2.910964	0.602893
O	-0.860609	-2.289348	-0.428026
H	-0.807594	-3.125264	-0.916820
H	-0.311840	-3.619357	2.603538
Cl	-2.547840	-3.123221	2.077307
H	1.620002	-2.195765	0.190395

SCF energy: -960.034428462

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.185884

Enthalpy correction: 0.198473

Free energy correction: 0.148059

2-INT4-Ph

C	1.699027	-0.298452	-1.185100
O	-0.385134	0.359214	-2.080645
S	-1.584445	1.254618	-2.725075
C	-1.254449	1.176594	-4.453806
C	-0.755634	1.031451	-7.178105
C	-1.165447	2.356896	-5.181294
C	-1.103427	-0.079554	-5.044350
C	-0.848033	-0.138886	-6.407115
C	-0.919846	2.270567	-6.550534
H	-1.272319	3.319433	-4.691445
H	-1.168505	-0.987988	-4.451395
H	-0.716627	-1.106273	-6.884435
H	-0.848220	3.181977	-7.136799
O	-1.443896	2.622382	-2.239814
O	-2.774884	0.493863	-2.406791
C	-0.486786	0.938713	-8.654733
H	0.433140	0.377053	-8.844378
H	-0.388713	1.930137	-9.101888
H	-1.301951	0.409961	-9.159318
C	1.826558	-1.344433	-2.279561
C	2.000365	-3.294365	-4.297803
C	2.890702	-1.336709	-3.188086
C	0.858851	-2.350157	-2.389058
C	0.941612	-3.318323	-3.389133
C	2.976075	-2.303079	-4.191299
H	3.661379	-0.574706	-3.120786
H	0.032232	-2.371669	-1.683210
H	0.180733	-4.090479	-3.456638
H	3.808506	-2.280764	-4.888525
H	2.069137	-4.046994	-5.077737
C	3.031566	0.158191	-0.591662
H	2.864402	0.811743	0.266719
H	3.642636	0.697550	-1.319963
H	3.592110	-0.718006	-0.256286
H	1.093657	-0.733241	-0.379955
C	0.853180	0.904043	-1.632923
Cl	1.655006	1.779421	-3.039429
O	0.690169	1.767392	-0.599101
H	0.133974	2.518779	-0.872345

SCF energy: -1778.789863840
Geometry optimization at
M062X(SMD,CH3CN)/6-
31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.305345

Enthalpy correction: 0.327261

Free energy correction: 0.253855

2-INT4-Ph-OH

C	1.676099	-0.306865	-1.202562
O	-0.393551	0.411394	-2.111435
C	1.812890	-1.352705	-2.294704
C	2.027639	-3.328490	-4.285246
C	2.876236	-1.336519	-3.204224
C	0.866018	-2.378894	-2.391056
C	0.968065	-3.359104	-3.377682
C	2.982103	-2.315334	-4.193437
H	3.630483	-0.557427	-3.147183
H	0.040588	-2.407023	-1.684183
H	0.223028	-4.147408	-3.434567
H	3.814113	-2.286021	-4.891050
H	2.112390	-4.091350	-5.053608
C	3.009014	0.152809	-0.613278
H	2.843366	0.794415	0.254372
H	3.606319	0.709300	-1.340315
H	3.584294	-0.720114	-0.293782
H	1.082212	-0.756158	-0.395835
C	0.800322	0.877045	-1.632769
Cl	1.630205	1.825088	-3.038561
O	0.681977	1.744705	-0.579848
H	0.120484	2.501734	-0.817656
H	-0.967591	1.147320	-2.383391

SCF energy: -960.036178936

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.185750

Enthalpy correction: 0.198369

Free energy correction: 0.147767

2-INT4-TsO

H	1.787355	0.283660	-0.977723
C	1.071619	1.099248	-0.980151
C	-0.774028	3.188818	-1.010965
C	0.379391	1.428465	0.189413
C	0.845941	1.815885	-2.152979
C	-0.075757	2.863806	-2.172420
C	-0.551308	2.472035	0.165105
H	1.391755	1.552027	-3.054183
H	-0.248529	3.421872	-3.087705
H	-1.115940	2.722372	1.058080
H	-1.496488	3.999288	-1.015341
C	0.525255	0.628146	1.474953
C	-0.371566	-0.626125	1.475884
C	-0.292839	-1.481234	2.722073
H	-0.532855	-0.881563	3.602577
H	0.706312	-1.907439	2.836886
H	-1.018618	-2.293828	2.641383
Cl	2.291641	0.084716	1.652677
O	0.174110	1.332169	2.602418
H	0.596787	2.207356	2.589160
H	-1.389360	-0.242750	1.331122
O	0.018627	-1.411900	0.327069
S	-1.160065	-1.886787	-0.671075
O	-1.920530	-2.936409	-0.006780
O	-1.876959	-0.712907	-1.146978
C	-0.156708	-2.559556	-1.951858
C	1.453691	-3.604103	-3.958893
C	0.128879	-1.772011	-3.065535
C	0.334781	-3.856135	-1.815441
C	1.140292	-4.368933	-2.827160
C	0.935507	-2.306208	-4.064841
H	-0.277968	-0.769164	-3.148732
H	0.089114	-4.452984	-0.942313
H	1.527256	-5.380194	-2.740203
H	1.162420	-1.709345	-4.943987
C	2.346381	-4.156967	-5.035676
H	3.376969	-3.818022	-4.881740
H	2.029635	-3.812144	-6.023371
H	2.347701	-5.249359	-5.024950

SCF energy: -1778.786937400
Geometry optimization at
M062X(SMD,CH3CN)/6-
31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.305381

Enthalpy correction: 0.327600

Free energy correction: 0.251258

2-INT-COM

C	0.792113	-1.618363	1.625132
C	0.831518	-1.018003	0.225778
C	0.785469	0.200614	-2.292981
C	-0.182101	-0.103636	-0.101925
C	1.817769	-1.314442	-0.712601
C	1.793180	-0.702916	-1.969446
C	-0.205514	0.499199	-1.353963
H	-0.949371	0.156931	0.622417
H	2.612387	-2.012875	-0.476369
H	2.568194	-0.940159	-2.691435
H	-0.995885	1.204565	-1.594111
H	0.767896	0.671945	-3.271193
C	-0.560939	-2.295164	1.962373
H	-1.371509	-1.601011	1.727911
Cl	2.111914	-2.825872	1.909509
O	0.864196	-0.613566	2.631174
S	2.069341	0.514819	2.742492
O	1.928039	0.940010	4.120524
O	3.307267	-0.067914	2.266565
C	1.573429	1.813858	1.662098
C	0.800658	3.866401	-0.037757
C	0.434338	2.556517	1.977629
C	2.337947	2.071192	0.529184
C	1.942359	3.107184	-0.313890
C	0.053616	3.575721	1.115833
H	-0.144488	2.337639	2.870290
H	3.215731	1.472708	0.306865
H	2.526648	3.321252	-1.204360
H	-0.833857	4.161083	1.340709
C	0.374547	4.984248	-0.948704
H	0.981004	5.007299	-1.856646
H	0.476138	5.949707	-0.441976
H	-0.676595	4.873510	-1.231951
I	-0.968199	-3.936858	0.578957
C	-1.825032	-2.852429	-1.003968
C	-2.944189	-1.449890	-3.087691
C	-3.026096	-2.182790	-0.782623
C	-1.168999	-2.854722	-2.230593
C	-1.751374	-2.145483	-3.282437
C	-3.577546	-1.465387	-1.843377
H	-3.515173	-2.212198	0.185602
H	-0.230344	-3.382263	-2.365053
H	-1.258124	-2.128974	-4.249265
H	-4.508160	-0.926879	-1.694643

H	-3.384510	-0.893437	-3.909151
C	-0.692906	-2.845369	3.370875
H	-0.008704	-3.675283	3.561288
H	-1.717682	-3.180136	3.539514
H	-0.468298	-2.040185	4.075588

 SCF energy: -1945.664474410

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.381454

Enthalpy correction: 0.409418

Free energy correction: 0.321100

2-INT-COM-OH

C	0.756097	-1.534828	1.671022
C	0.827201	-0.964277	0.260742
C	0.809997	0.198440	-2.286595
C	-0.081014	0.058881	-0.045100
C	1.715864	-1.407157	-0.718148
C	1.709187	-0.820826	-1.985903
C	-0.091423	0.633620	-1.312901
H	-0.776661	0.413123	0.710502
H	2.420692	-2.202962	-0.506003
H	2.410500	-1.170596	-2.737256
H	-0.800366	1.424962	-1.536861
H	0.804766	0.649066	-3.274560
C	-0.554376	-2.316570	1.941071
H	-1.388369	-1.659746	1.675426
Cl	2.180627	-2.649138	2.012781
O	0.818724	-0.464080	2.543172
I	-0.827235	-3.956968	0.522869
C	-1.762003	-2.876697	-1.020304
C	-2.977642	-1.483335	-3.058049
C	-2.997359	-2.281100	-0.773322
C	-1.121346	-2.812222	-2.253070
C	-1.750999	-2.107118	-3.280581
C	-3.597823	-1.568220	-1.809885
H	-3.476191	-2.363198	0.197097
H	-0.158473	-3.286072	-2.411334
H	-1.267871	-2.038251	-4.250256
H	-4.555331	-1.086410	-1.639120
H	-3.455263	-0.929921	-3.860463
C	-0.732666	-2.880048	3.340470
H	0.025702	-3.625546	3.589817
H	-1.721829	-3.331541	3.434045
H	-0.683235	-2.066260	4.071358
H	0.766519	-0.766805	3.465636

SCF energy: -1126.912334410

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.262719

Enthalpy correction: 0.280936

Free energy correction: 0.216613

2-INT-EP

C	1.768512	1.106355	1.841747
C	0.807845	1.736595	0.901628
C	-0.988539	2.923079	-0.850368
C	-0.310492	2.410086	1.408812
C	1.035776	1.659735	-0.475326
C	0.133506	2.263345	-1.349318
C	-1.212518	2.993780	0.526973
H	-0.476473	2.472417	2.481035
H	1.912027	1.149950	-0.864190
H	0.310233	2.216243	-2.418753
H	-2.086182	3.508097	0.913422
H	-1.691060	3.387553	-1.535400
Cl	2.397843	2.132644	3.093844
O	1.265854	-0.203144	2.489762
C	2.462862	-0.152538	1.539877
H	0.448620	-0.524123	2.035550
H	2.198548	-0.607731	0.588420
C	3.733124	-0.595582	2.171390
H	4.549838	-0.218840	1.547210
H	3.772811	-1.686262	2.172099
H	3.850565	-0.214857	3.185886

SCF energy: -883.974798166

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.170702

Enthalpy correction: 0.181645

Free energy correction: 0.135052

2-INT-OX-IOD

C	0.016666	-0.191711	0.112376
C	-0.670364	0.992524	-0.331336
C	-1.950854	3.272683	-1.261356
C	-2.080126	1.054503	-0.321648
C	0.092689	2.071375	-0.831096
C	-0.555569	3.198156	-1.311164
C	-2.709835	2.208870	-0.762280
H	-2.666731	0.234608	0.080488
H	1.173327	1.992056	-0.893285
H	0.021976	4.017087	-1.726280
H	-3.791896	2.279070	-0.727588
H	-2.453309	4.163630	-1.625761
C	-0.508364	-1.564442	-0.150005
H	-1.601192	-1.560089	-0.171736
O	1.140688	-0.158706	0.728361
S	1.710469	1.084065	1.972353
O	2.368682	0.149698	2.842345
O	2.423551	2.071662	1.208674
C	0.188396	1.655088	2.583726
C	-2.319105	2.485414	3.394019
C	-0.595428	0.773186	3.332403
C	-0.233513	2.941457	2.232779
C	-1.491733	3.344438	2.652766
C	-1.852109	1.206360	3.732934
H	-0.239126	-0.219915	3.591170
H	0.402309	3.601190	1.651615
H	-1.844105	4.339163	2.394797
H	-2.482416	0.542250	4.316079
C	-3.689395	2.939842	3.803538
H	-4.309613	3.105773	2.916091
H	-3.632159	3.890455	4.342066
H	-4.180728	2.201305	4.439396
I	-0.074336	-1.979452	-2.270324
C	-1.543709	-0.737429	-3.086330
C	-3.472630	0.922249	-4.122224
C	-2.876817	-1.136372	-2.999527
C	-1.140590	0.457873	-3.678183
C	-2.128970	1.289809	-4.202890
C	-3.845895	-0.283010	-3.523774
H	-3.151461	-2.077783	-2.535144
H	-0.092703	0.735504	-3.724489
H	-1.843343	2.228649	-4.666787
H	-4.891991	-0.565896	-3.466296
H	-4.235034	1.578988	-4.529442

C	0.083975	-2.671561	0.694242
H	1.162462	-2.765103	0.554715
H	-0.400220	-3.618192	0.451659
H	-0.113425	-2.436422	1.745351

 SCF energy: -1485.275279780

Geometry optimization at
 M062X(SMD,CH3CN)/6-
 31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.379428

Enthalpy correction: 0.406386

Free energy correction: 0.320942

2-INT-OX-IOD-OH

C	0.017920	-0.217993	0.029046
C	-0.676858	0.978976	-0.339082
C	-2.005155	3.283267	-1.152440
C	-2.088948	0.993154	-0.410810
C	0.060837	2.137643	-0.682203
C	-0.605986	3.276474	-1.095148
C	-2.743053	2.149611	-0.803874
H	-2.670244	0.124838	-0.121964
H	1.148021	2.139401	-0.685328
H	-0.043067	4.156979	-1.384224
H	-3.826670	2.168468	-0.843876
H	-2.522445	4.181401	-1.476175
C	-0.549493	-1.586609	-0.109565
H	-1.637901	-1.587335	-0.074036
O	1.231438	-0.211358	0.462676
I	-0.189859	-2.116477	-2.223229
C	-1.579380	-0.808324	-3.072470
C	-3.401939	0.950433	-4.138035
C	-2.932696	-1.139434	-3.012688
C	-1.105364	0.367384	-3.653195
C	-2.039848	1.250087	-4.192481
C	-3.846976	-0.236342	-3.552551
H	-3.263522	-2.065712	-2.554581
H	-0.043729	0.591060	-3.678210
H	-1.698608	2.174214	-4.648077
H	-4.907095	-0.465224	-3.514849
H	-4.122469	1.646786	-4.555659
C	0.084766	-2.653039	0.759600
H	1.153621	-2.763367	0.568843
H	-0.417279	-3.606156	0.589417
H	-0.059798	-2.361800	1.805007
H	1.610382	0.685894	0.581660

SCF energy: -666.542833307

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.262010

Enthalpy correction: 0.278762

Free energy correction: 0.217393

2-PF-Cl

H	0.051626	1.728817	-1.944511
C	0.085805	1.753351	-0.859884
C	0.171650	1.780191	1.928042
C	0.027161	0.546705	-0.149409
C	0.188381	2.963123	-0.181552
C	0.231227	2.977397	1.214670
C	0.070764	0.566423	1.250654
H	0.235970	3.893958	-0.738008
H	0.311816	3.921272	1.745572
H	0.028891	-0.352994	1.825389
H	0.203912	1.789360	3.012956
C	-0.097015	-0.720464	-0.932696
O	-0.238306	-0.705850	-2.140550
C	-0.044452	-2.065478	-0.199734
C	-0.480300	-3.226946	-1.062556
H	0.129313	-3.300237	-1.965197
H	-1.523283	-3.076711	-1.357090
H	-0.409154	-4.158643	-0.497587
H	-0.627699	-2.020981	0.721050
Cl	1.683795	-2.292294	0.330142

SCF energy: -883.617224094

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.158916

Enthalpy correction: 0.169930

Free energy correction: 0.122109

2-PF-Ph-Cl

H	-0.402186	-1.383843	3.808279
H	-1.803428	-2.975002	2.505411
C	-0.120044	-1.657414	2.796025
C	-0.906923	-2.549182	2.064887
H	1.651939	-0.431849	2.784696
C	1.032639	-1.123559	2.221403
C	-0.538402	-2.900398	0.767933
H	-1.149042	-3.601684	0.202938
C	1.399078	-1.473498	0.920319
C	0.615758	-2.364824	0.183306
H	2.299449	-1.046510	0.489694
H	0.774991	-3.846975	-1.346519
C	0.965941	-2.773953	-1.240258
C	-0.009268	-2.142868	-2.215276
H	3.093597	-2.988468	-0.998995
Cl	0.022971	-0.327634	-2.215302
O	-0.754943	-2.694275	-2.955966
C	2.403578	-2.478505	-1.676116
H	2.626468	-1.409359	-1.661215
H	2.570674	-2.852213	-2.689649

SCF energy: -883.621888360

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.158555

Enthalpy correction: 0.169639

Free energy correction: 0.121205

2-PF-Ph-OH

C	-0.032150	0.913944	0.906255
C	-0.557673	1.493657	3.601472
C	-0.779366	0.029993	1.689782
C	0.448260	2.095262	1.485340
C	0.185784	2.383718	2.823704
C	-1.038756	0.315574	3.031533
H	-1.156743	-0.888404	1.247339
H	1.028351	2.794583	0.888335
H	0.562950	3.304128	3.259713
H	-1.616973	-0.383260	3.628875
H	-0.759824	1.718238	4.644466
C	0.259215	0.585184	-0.552548
C	-0.444818	1.610092	-1.421505
O	-1.584540	1.504066	-1.820633
O	0.309424	2.686151	-1.687673
H	-0.223292	-0.367742	-0.785359
C	1.759942	0.489490	-0.840667
H	2.192679	-0.314836	-0.239877
H	2.273407	1.421416	-0.591981
H	1.939974	0.268068	-1.896594
H	-0.222551	3.317981	-2.204576

SCF energy: -499.275156697

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.173164

Enthalpy correction: 0.184070

Free energy correction: 0.136473

2-PF-Ph-TsO

Enthalpy correction: 0.312295
Free energy correction: 0.241426

C	0.143055	0.865902	0.925212
C	-0.625512	1.617833	3.519509
C	-1.052103	0.391999	1.481417
C	0.949471	1.718891	1.682777
C	0.567871	2.089286	2.974595
C	-1.436900	0.765091	2.767885
H	-1.686275	-0.274871	0.900286
H	1.878514	2.103495	1.273609
H	1.205457	2.752797	3.551767
H	-2.367164	0.388938	3.183197
H	-0.921670	1.910247	4.522582
C	0.486315	0.470975	-0.505902
C	-0.522405	1.117522	-1.430422
O	-1.229237	0.586206	-2.238418
O	-0.528851	2.491758	-1.234426
S	-1.905969	3.370092	-1.489139
O	-3.019837	2.568357	-1.017754
O	-1.889259	3.867529	-2.850575
C	-1.543058	4.660615	-0.348254
C	-0.989676	6.676296	1.474929
C	-1.544625	4.355414	1.014212
C	-1.267839	5.937622	-0.824826
C	-0.994086	6.942240	0.101185
C	-1.260868	5.371353	1.916560
H	-1.752233	3.344973	1.360221
H	-1.266627	6.142411	-1.890559
H	-0.779336	7.946977	-0.251116
H	-1.249969	5.152563	2.981121
C	-0.724806	7.771986	2.470073
H	-0.188067	8.603796	2.008395
H	-0.142510	7.400110	3.317102
H	-1.671240	8.158438	2.864347
H	0.333708	-0.605724	-0.626270
C	1.903028	0.835030	-0.963899
H	2.635629	0.360373	-0.306283
H	2.068435	1.915324	-0.947257
H	2.068942	0.475457	-1.982580

SCF energy: -1318.020199400

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.291783

2-PF-TsO

Enthalpy correction: 0.312328
Free energy correction: 0.243935

H	1.451292	-0.928965	1.169058
C	1.091393	-1.075487	2.183279
C	0.143740	-1.484278	4.777478
C	0.105711	-2.039554	2.424359
C	1.613812	-0.332452	3.238048
C	1.137917	-0.535513	4.536009
C	-0.364678	-2.246037	3.726629
H	2.389900	0.403434	3.051431
H	1.543644	0.045496	5.359063
H	-1.130959	-2.989463	3.924319
H	-0.229389	-1.638859	5.785240
C	-0.425225	-2.809177	1.258179
C	-1.033232	-4.197401	1.505569
H	-1.997327	-4.036365	2.001555
C	-1.231749	-5.006128	0.241118
H	-0.293862	-5.132542	-0.305819
H	-1.940096	-4.488619	-0.408868
H	-1.642107	-5.985435	0.497211
O	-0.288012	-4.920817	2.520473
S	1.234118	-5.368015	2.205697
C	1.964640	-5.119679	3.791087
C	3.080584	-4.708670	6.301758
C	1.828398	-6.111432	4.761089
C	2.642283	-3.928526	4.041238
C	3.200832	-3.735854	5.300898
C	2.385863	-5.892225	6.016357
H	1.298849	-7.033189	4.540017
H	2.728970	-3.168728	3.269573
H	3.735166	-2.813284	5.511757
H	2.286048	-6.653014	6.785505
C	3.715713	-4.500841	7.649002
H	4.744071	-4.879286	7.643402
H	3.168713	-5.035654	8.429199
H	3.753813	-3.439393	7.906008
O	1.224032	-6.786461	1.885844
O	1.787434	-4.424863	1.241855
O	-0.435098	-2.339324	0.137382

SCF energy: -1318.010729080

Geometry optimization at

M062X(SMD,CH3CN)/6-

31+G(d,p)+LANL2DZdp(I)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.292195

ANNEXE 3 : COORDONNÉES, ÉNERGIES ET CORRECTIONS THERMIQUES POUR LES
MOLÉCULES DU CHAPITRE 3

3-ALDa

H	-1.695499	1.919013	-0.000191
C	-0.980368	1.101438	-0.000208
C	0.838336	-1.034899	-0.000295
C	-1.450421	-0.223569	-0.000242
C	0.376294	1.357658	-0.000193
C	1.293516	0.288969	-0.000151
C	-0.533792	-1.276028	-0.000331
H	0.761866	2.372277	-0.000190
H	-0.895766	-2.301727	-0.000462
H	1.531998	-1.866629	-0.000443
O	2.596312	0.639024	-0.000117
C	3.571235	-0.398536	0.000986
H	3.479224	-1.019946	0.897729
H	4.538390	0.102874	0.001633
H	3.480723	-1.020476	-0.895541
C	-2.890230	-0.522858	-0.000095
H	-3.147641	-1.599749	-0.000559
O	-3.771402	0.318641	0.000267

SCF energy: -459.940258483

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.143825

Enthalpy correction: 0.153598

Free energy correction: 0.109750

3-ALDb

H	-1.989398	-2.003400	-0.000096
C	-1.462566	-1.054112	-0.000093
C	-0.147794	1.417993	-0.000080
C	-2.194190	0.138899	0.000043
C	-0.074713	-1.011619	-0.000223
C	0.580878	0.226741	-0.000223
C	-1.538244	1.372738	0.000050
H	0.502791	-1.929254	-0.000332
H	-2.118553	2.292002	0.000157
H	0.380836	2.365435	-0.000081
C	-3.677869	0.116295	0.000178
H	-4.166647	1.108167	0.000396
O	-4.339770	-0.901739	0.000297
C	2.073483	0.322155	-0.000387
O	2.683449	1.370943	-0.000014
O	2.666417	-0.872549	-0.000072
C	4.101236	-0.860621	0.000270
H	4.401792	-1.906856	0.000504
H	4.473328	-0.354940	0.893613
H	4.473750	-0.355217	-0.893053

SCF energy: -573.257869244

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.154115

Enthalpy correction: 0.165884

Free energy correction: 0.116523

3-ALDc

C	-0.251684	0.272089	-0.000029
C	0.778033	1.175425	-0.000155
C	1.978740	0.408738	0.000136
C	1.583483	-0.898130	-0.000059
H	0.675918	2.252173	-0.000227
H	2.996411	0.770557	0.000283
H	2.128492	-1.831011	-0.000048
O	0.240029	-0.995504	-0.000031
C	-1.690756	0.475940	-0.000017
H	-1.992197	1.538147	0.000063
O	-2.514468	-0.421275	0.000115

SCF energy: -343.235774894

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.080717

Enthalpy correction: 0.087182

Free energy correction: 0.051228

3-BAC

C	-0.000014	1.745989	-0.000051
C	0.681079	0.521773	0.031891
C	-0.681127	0.521813	-0.032223
N	1.865428	-0.085210	0.119646
N	-1.865479	-0.085224	-0.119849
C	-2.011451	-1.519110	0.064774
H	-2.276949	-1.760361	1.102334
H	-1.078326	-2.020217	-0.193098
H	-2.802600	-1.889508	-0.593641
C	-3.077236	0.711082	0.003032
H	-2.847447	1.754574	-0.215642
H	-3.491263	0.639622	1.016987
H	-3.825815	0.351499	-0.708925
C	2.011561	-1.519109	-0.064730
H	2.277916	-1.760435	-1.102050
H	1.078216	-2.020188	0.192391
H	2.802160	-1.889479	0.594366
C	3.077196	0.711158	-0.002728
H	2.847336	1.754582	0.216202
H	3.491472	0.640003	-1.016600
H	3.825595	0.351366	0.709310

SCF energy: -383.210368356

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.182005

Enthalpy correction: 0.194428

Free energy correction: 0.144280

3-BAC-EP1a

C	2.670429	-0.377382	-0.204406
C	1.907154	0.708863	-0.082635
N	3.793606	-1.037379	-0.635239
N	1.671862	2.043517	-0.305596
C	4.115073	-2.233123	0.139283
H	3.211793	-2.831037	0.277623
H	4.849299	-2.826741	-0.410543
H	4.528699	-1.981592	1.127863
C	4.941152	-0.187667	-0.921802
H	4.664480	0.566313	-1.661659
H	5.740551	-0.804665	-1.338857
H	5.316171	0.316824	-0.017119
C	2.870822	2.842455	-0.523327
H	3.501778	2.890217	0.378602
H	3.454465	2.415966	-1.341505
H	2.573623	3.856396	-0.801109
C	0.710322	2.652962	0.606925
H	1.115861	2.754867	1.625501
H	-0.193517	2.041899	0.643674
H	0.447213	3.644489	0.231011
C	1.345898	-0.556868	0.343834
O	0.897792	-1.052357	1.620322
C	0.173877	-1.434128	0.419330
H	0.309326	-2.481234	0.141834
C	-1.227231	-0.940950	0.302229
C	-3.863382	-0.010944	0.032208
C	-1.765719	-0.044616	1.233950
C	-2.032622	-1.371359	-0.752275
C	-3.342631	-0.911481	-0.901905
C	-3.069356	0.416016	1.104069
H	-1.152760	0.282439	2.068861
H	-1.636684	-2.079946	-1.476163
H	-3.939378	-1.263745	-1.735181
H	-3.494438	1.106851	1.826135
O	-5.124746	0.495900	-0.014805
C	-5.961399	0.085503	-1.085561
H	-5.535168	0.374495	-2.052757
H	-6.910755	0.600627	-0.939361
H	-6.127528	-0.997413	-1.064651

Zero-point correction: 0.329538
Enthalpy correction: 0.350508
Free energy correction: 0.279846

SCF energy: -843.144857573
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
No imaginary frequency

3-BAC-EP2a

C	3.262554	0.442281	-0.329845
C	3.479049	-0.836945	-0.016289
C	2.115812	-0.431059	-0.274506
O	1.142534	-0.759357	-1.331421
C	0.691972	-0.503457	0.026673
N	3.668777	1.723581	-0.567617
N	4.332800	-1.876877	0.270302
C	5.100353	1.914547	-0.746653
H	5.455339	1.488893	-1.697932
H	5.638829	1.441637	0.077947
H	5.317670	2.985431	-0.737611
C	2.827243	2.488912	-1.481894
H	1.776678	2.335077	-1.224372
H	2.985373	2.190814	-2.529216
H	3.064296	3.550430	-1.376779
C	5.737947	-1.495835	0.312517
H	5.961246	-0.838697	1.168502
H	6.006704	-0.978991	-0.612059
H	6.346037	-2.399828	0.398594
C	3.922420	-2.712944	1.397924
H	4.084166	-2.199509	2.358836
H	4.512120	-3.633340	1.388938
H	2.865284	-2.963863	1.295524
C	-0.076131	0.764733	0.228996
C	-1.549955	3.110433	0.651454
C	0.017170	1.452029	1.445135
C	-0.908433	1.267118	-0.767133
C	-1.647539	2.435791	-0.569391
C	-0.711488	2.614575	1.658896
H	0.670603	1.076087	2.229472
H	-0.978845	0.742867	-1.716519
H	-2.287203	2.802793	-1.363609
H	-0.641531	3.157590	2.596443
O	-2.223509	4.253112	0.948345
C	-3.082051	4.791105	-0.046598
H	-2.521416	5.057084	-0.949699
H	-3.517940	5.690613	0.387941
H	-3.880481	4.085662	-0.302425
C	0.076934	-1.762556	0.659848
H	0.164453	-1.676099	1.749579
O	0.811927	-2.904636	0.267590
H	1.065680	-2.772251	-0.661126
C	-1.389775	-1.869739	0.288317
C	-4.098550	-1.888599	-0.457602

C	-1.775209	-2.282506	-0.994481
C	-2.381227	-1.479516	1.183849
C	-3.733228	-1.482399	0.827724
C	-3.111846	-2.294652	-1.366859
H	-1.023522	-2.594183	-1.715323
H	-2.101271	-1.153703	2.183387
H	-4.476930	-1.171265	1.552005
H	-3.415265	-2.612943	-2.359714
O	-5.379144	-1.928834	-0.912623
C	-6.406682	-1.508734	-0.027758
H	-6.441352	-2.141439	0.866052
H	-7.340092	-1.611559	-0.581111
H	-6.270182	-0.461999	0.266424

SCF energy: -1303.110217120
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
No imaginary frequency
Zero-point correction: 0.477108
Enthalpy correction: 0.507582
Free energy correction: 0.414856

3-BAC-EP2b

C	-3.818103	0.089017	0.563545
C	-4.029164	-1.099676	-0.007628
C	-2.664005	-0.722122	0.271745
O	-1.627952	-1.243428	1.187393
C	-1.255034	-0.706050	-0.105191
N	-4.234420	1.278925	1.084020
N	-4.876309	-2.075846	-0.473878
C	-3.377480	1.848829	2.118802
H	-3.502029	1.332036	3.081972
H	-3.631581	2.903662	2.247697
H	-2.332721	1.774171	1.808989
C	-5.663050	1.397807	1.336535
H	-5.895842	2.441768	1.559766
H	-5.982603	0.773826	2.185199
H	-6.218214	1.098327	0.444550
C	-6.289440	-1.736881	-0.373225
H	-6.881843	-2.621742	-0.618896
H	-6.568302	-0.924218	-1.062865
H	-6.522547	-1.431913	0.649858
C	-4.503660	-2.649317	-1.766576
H	-4.716713	-1.952163	-2.591942
H	-5.077435	-3.566075	-1.924880
H	-3.439505	-2.890749	-1.761783
C	-0.498834	0.584684	-0.079665
C	0.966537	2.958156	-0.082904
C	0.293112	0.918240	1.021880
C	-0.562431	1.446169	-1.179055
C	0.166952	2.631115	-1.183128
C	1.025200	2.100245	1.019495
H	0.327595	0.247144	1.875048
H	-1.185523	1.189616	-2.032334
H	0.115290	3.300988	-2.034539
H	1.648871	2.367136	1.866856
C	-0.664579	-1.796401	-1.018209
H	-0.821103	-1.500633	-2.062047
O	-1.345343	-3.013597	-0.813804
H	-1.558710	-3.067538	0.133236
C	0.825822	-1.924159	-0.754469
C	3.561453	-2.009788	-0.176921
C	1.746921	-1.303119	-1.602511
C	1.286766	-2.598435	0.380606
C	2.646789	-2.641706	0.671861
C	3.107672	-1.343325	-1.318019
H	1.394345	-0.779614	-2.487643

H	0.582567	-3.089866	1.045871
H	2.998158	-3.162046	1.556299
H	3.826020	-0.861693	-1.973875
C	5.027270	-2.024370	0.092401
C	1.770784	4.212289	-0.040609
O	5.857044	-1.503377	-0.625293
O	2.460860	4.547361	0.900784
O	5.342207	-2.674041	1.217410
O	1.656877	4.940032	-1.156241
C	6.737644	-2.721604	1.542022
H	7.129665	-1.710818	1.673377
H	7.292403	-3.232346	0.752147
H	6.802462	-3.279345	2.474794
C	2.409407	6.159846	-1.186567
H	3.476378	5.947829	-1.091020
H	2.090887	6.821119	-0.378041
H	2.196284	6.611331	-2.154075

SCF energy: -1529.755540750

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.498065

Enthalpy correction: 0.532448

Free energy correction: 0.429786

3-BAC-ET1a

C	-1.621621	-1.627555	0.738640
C	-0.987862	-0.768194	1.611410
N	-1.028712	-0.102558	2.766021
C	-0.134117	1.017465	3.018969
H	0.704797	0.986487	2.325669
H	0.240221	0.964323	4.045005
H	-0.669005	1.966835	2.883599
C	-2.263747	-0.120243	3.538618
H	-2.996136	0.591688	3.134808
H	-2.030819	0.156735	4.569206
H	-2.688591	-1.125342	3.533967
N	-2.675909	-2.332980	0.368407
C	-3.892135	-2.337397	1.168317
H	-4.055071	-1.350277	1.605256
H	-3.841281	-3.091824	1.963494
H	-4.736597	-2.569985	0.515066
C	-2.568862	-3.325449	-0.692174
H	-2.745097	-4.325928	-0.279278
H	-1.570815	-3.283515	-1.127372
H	-3.308263	-3.123681	-1.472796
C	-0.303072	-1.243567	0.493020
O	0.368476	-1.827350	-1.692104
H	-0.493382	-1.435314	-1.983886
C	0.688871	-1.176789	-0.511430
C	0.184073	0.981304	-1.209538
H	0.327714	0.447549	-2.146919
C	-1.138400	1.276453	-0.847635
H	-1.357768	2.072966	-0.146010
C	-2.187289	0.471248	-1.350015
O	-1.975354	-0.579351	-2.027520
C	-3.617375	0.822183	-1.050047
C	-6.319775	1.344717	-0.480033
C	-4.600468	-0.145119	-1.293153
C	-4.010484	2.065096	-0.531137
C	-5.349882	2.322846	-0.248141
C	-5.940582	0.110252	-1.007986
H	-4.288210	-1.100275	-1.703285
H	-3.275036	2.845029	-0.360701
H	-5.639032	3.291912	0.147986
H	-6.689305	-0.654030	-1.196884
H	-7.363381	1.548182	-0.258675
C	1.333226	1.797728	-0.797061
C	3.626625	3.237061	-0.001980
C	1.293197	2.672774	0.301774

C	2.543311	1.685022	-1.503992
C	3.678018	2.387747	-1.108754
C	2.425177	3.383649	0.694229
H	0.369633	2.801173	0.856980
H	2.586991	1.030538	-2.369811
H	4.604371	2.271925	-1.664795
H	2.370251	4.052261	1.548783
H	4.511143	3.784123	0.310410
C	2.119767	-1.147868	-0.211179
C	4.900591	-0.964920	0.265016
C	3.052228	-1.463407	-1.207221
C	2.621674	-0.761227	1.048108
C	3.982204	-0.659478	1.280982
C	4.429463	-1.383266	-0.978977
H	2.694324	-1.770559	-2.184207
H	1.935283	-0.550290	1.862041
H	4.359144	-0.352722	2.252355
H	5.113120	-1.638961	-1.780580
O	6.217759	-0.835604	0.590457
C	7.171042	-1.107072	-0.423934
H	8.148538	-0.931135	0.025445
H	7.037459	-0.436288	-1.280796
H	7.107320	-2.148369	-0.759911

SCF energy: -1496.997785850

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

1 imaginary frequency: -230 cm⁻¹

Zero-point correction: 0.557595

Enthalpy correction: 0.591821

Free energy correction: 0.493123

3-BAC-ET1a'

C	1.228766	-0.113487	1.616690
C	0.590133	0.983551	1.091906
N	0.553586	2.299645	0.847453
C	-0.255695	2.821000	-0.247732
H	-0.797227	3.712277	0.082646
H	-0.970203	2.065335	-0.574998
H	0.387072	3.091229	-1.096180
C	1.694421	3.117623	1.230756
H	1.369487	4.158878	1.294895
H	2.506021	3.044806	0.492948
H	2.061201	2.807556	2.210298
N	2.244316	-0.693205	2.244865
C	3.517225	-0.014609	2.420852
H	3.849456	-0.108922	3.459414
H	3.412546	1.041029	2.170219
H	4.275020	-0.461235	1.764751
C	2.239070	-2.134099	2.448545
H	2.965710	-2.612294	1.779354
H	1.241928	-2.524729	2.237290
H	2.512956	-2.358880	3.484181
C	-0.034484	-0.259167	1.047156
O	-0.897585	-2.456123	0.981080
H	-0.691532	-2.967923	0.137682
C	-2.393282	-0.668953	0.309099
C	-5.032028	0.170272	-0.268329
C	-3.306788	-1.522714	-0.341153
C	-2.851995	0.600872	0.676732
C	-4.151274	1.031106	0.387951
C	-4.600917	-1.114809	-0.624872
H	-2.982270	-2.518796	-0.629880
H	-2.197569	1.273858	1.225039
H	-4.462284	2.022157	0.698879
H	-5.298304	-1.779208	-1.127040
O	-6.319448	0.482855	-0.590856
C	-6.793401	1.767389	-0.222618
H	-7.827667	1.816957	-0.563500
H	-6.211839	2.559077	-0.709140
H	-6.761668	1.904823	0.864425
H	2.047197	-2.839511	-0.738791
C	2.220469	-1.806684	-1.029144
C	2.641064	0.851303	-1.786868
C	1.134692	-1.038514	-1.477662
C	3.491883	-1.260435	-0.950976
C	3.707913	0.076277	-1.321132

C	1.365681	0.282820	-1.857484
H	4.337938	-1.847565	-0.604527
H	0.533922	0.885518	-2.216502
H	2.787612	1.880222	-2.096477
O	4.984181	0.527206	-1.195510
C	5.254511	1.865370	-1.585348
H	5.032067	2.019329	-2.647056
H	6.319073	2.020132	-1.410634
H	4.679100	2.577014	-0.982073
O	-0.413429	-2.859967	-1.420148
C	-1.017486	-1.144442	0.564670
C	-0.236597	-1.605380	-1.481601
H	-1.004111	-0.963720	-1.944607

 SCF energy: -1303.124166150
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -210 cm-1
 Zero-point correction: 0.474904
 Enthalpy correction: 0.505153
 Free energy correction: 0.414809

3-BAC-ET1b

C	-1.593668	-1.682695	-0.383751
C	-0.929566	-1.452533	0.805556
N	-0.880288	-1.555160	2.132163
C	-0.023494	-0.653093	2.891965
H	0.774311	-0.280175	2.249420
H	0.413094	-1.190921	3.737440
H	-0.604410	0.198272	3.270402
C	-2.034260	-2.097032	2.837905
H	-2.431494	-2.952995	2.290060
H	-2.819308	-1.337853	2.954937
H	-1.711485	-2.430365	3.826640
N	-2.653078	-2.096797	-1.053196
C	-3.782047	-2.703640	-0.361823
H	-3.931929	-2.215931	0.603454
H	-3.625373	-3.779334	-0.214814
H	-4.679583	-2.556414	-0.966973
C	-2.617256	-2.190580	-2.506262
H	-2.659608	-3.242391	-2.812972
H	-1.695122	-1.740244	-2.873606
H	-3.471640	-1.658508	-2.934409
C	-0.334548	-1.089855	-0.395472
O	0.194292	-0.026823	-2.449233
H	-0.704932	0.382984	-2.409469
C	0.552513	-0.259342	-1.128818
C	-0.066369	1.713817	-0.249263
H	0.053569	1.975225	-1.301754
C	-1.373402	1.592670	0.238034
H	-1.551757	1.692693	1.304925
C	-2.433629	1.223742	-0.626529
O	-2.242706	0.894623	-1.832869
C	-3.842767	1.156292	-0.106652
C	-6.495297	0.918406	0.786762
C	-4.802772	0.497518	-0.884671
C	-4.233500	1.708879	1.121862
C	-5.549212	1.589810	1.564454
C	-6.118741	0.376023	-0.442424
H	-4.491342	0.080545	-1.837395
H	-3.516932	2.249813	1.731998
H	-5.838752	2.027576	2.515262
H	-6.850610	-0.142289	-1.055627
H	-7.520198	0.826662	1.134110
C	1.984557	-0.269290	-0.883758
C	4.754456	-0.094314	-0.366859
C	2.837999	0.456059	-1.742086

C	2.561864	-0.936001	0.218211
C	3.919555	-0.841045	0.478640
C	4.198097	0.541416	-1.483673
H	2.412329	0.957440	-2.604590
H	1.940802	-1.551093	0.862907
H	4.342869	-1.360883	1.331894
H	4.846812	1.108204	-2.145013
C	1.002839	2.257985	0.662546
H	1.994181	1.913755	0.352565
H	0.834562	1.904658	1.686380
C	0.993645	3.793570	0.647929
H	1.788430	4.189451	1.287949
H	0.036191	4.184722	1.005690
H	1.155317	4.171997	-0.366851
C	6.209829	0.034091	-0.128446
O	6.974243	0.656548	-0.842174
O	6.618269	-0.611331	0.974849
C	8.017641	-0.527354	1.265364
H	8.163029	-1.102909	2.178431
H	8.312488	0.512833	1.420626
H	8.602462	-0.955979	0.448568

SCF energy: -1457.936319910

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

1 imaginary frequency: -318 cm⁻¹

Zero-point correction: 0.543562

Enthalpy correction: 0.578273

Free energy correction: 0.476914

3-BAC-ET1b'

C	-1.574911	1.875096	1.143040
C	-1.150905	0.592581	1.449751
N	-1.457923	-0.592581	1.955093
C	-0.460257	-1.631217	2.172205
H	0.510864	-1.179865	2.377515
H	-0.387275	-2.300440	1.305630
H	-0.758673	-2.215869	3.045533
C	-2.835006	-0.902285	2.325987
H	-3.029438	-1.953342	2.094111
H	-3.525035	-0.289299	1.744615
H	-3.002231	-0.739257	3.396958
N	-2.504420	2.816209	1.140416
C	-3.838911	2.552087	1.658057
H	-3.781538	1.849276	2.490127
H	-4.493729	2.146640	0.875998
H	-4.263083	3.491092	2.020875
C	-2.327467	4.018055	0.333863
H	-1.272013	4.130034	0.087330
H	-2.664264	4.886358	0.906440
H	-2.914941	3.950807	-0.589924
C	-0.294532	1.473344	0.798296
C	0.827624	1.859235	-0.011090
O	0.893407	3.217839	-0.214010
H	0.517926	3.332309	-1.154401
C	2.110077	1.150661	0.068559
C	4.585452	-0.201551	0.087128
C	2.178859	-0.234730	0.306280
C	3.310841	1.839989	-0.185654
C	4.528044	1.172909	-0.170958
C	3.394996	-0.902571	0.319860
H	1.265111	-0.796540	0.456461
H	3.271918	2.904976	-0.385104
H	5.451302	1.713584	-0.356941
H	3.423323	-1.971608	0.504609
H	-2.488196	1.814352	-1.710990
C	-2.211782	0.767665	-1.611655
C	-1.460774	-1.910508	-1.371394
C	-0.870660	0.401976	-1.794412
C	-3.165098	-0.189632	-1.283161
C	-2.788409	-1.531160	-1.140189
C	-0.512481	-0.951438	-1.703082
H	-4.199898	0.099384	-1.129308
H	0.518377	-1.243797	-1.886096
H	-1.185733	-2.957470	-1.286019

C	0.175569	1.433774	-2.005542
H	1.154192	1.012856	-2.291693
O	-0.119982	2.619679	-2.373714
C	-3.758020	-2.579856	-0.726635
O	-3.472299	-3.750311	-0.564230
O	-4.992370	-2.100390	-0.530925
C	-5.974972	-3.056358	-0.113384
H	-5.687631	-3.502167	0.841553
H	-6.085858	-3.839769	-0.865952
H	-6.902797	-2.496491	-0.007925
C	5.910380	-0.867089	0.097914
O	6.967322	-0.300021	-0.103551
O	5.833204	-2.180393	0.356498
C	7.078966	-2.886464	0.377769
H	7.573661	-2.813906	-0.593225
H	6.825638	-3.922376	0.598003
H	7.732424	-2.481169	1.153390

 SCF energy: -1529.774237650
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -214 cm-1
 Zero-point correction: 0.496095
 Enthalpy correction: 0.530286
 Free energy correction: 0.429499

3-BAC-ET1c

C	-1.061941	-1.575665	0.628431
C	-0.158712	-1.027658	1.514608
N	0.103921	-0.516884	2.714718
C	1.480354	-0.278493	3.127509
H	2.117757	-0.200107	2.248393
H	1.834398	-1.103801	3.758398
H	1.529569	0.651517	3.701308
C	-0.873500	-0.663200	3.784716
H	-1.882368	-0.603158	3.376366
H	-0.734486	0.151661	4.498828
H	-0.745901	-1.620140	4.306707
N	-2.270759	-2.027846	0.314536
C	-3.334672	-2.008092	1.307515
H	-3.379600	-1.027177	1.786215
H	-3.193018	-2.786069	2.069311
H	-4.283839	-2.183129	0.796531
C	-2.416567	-2.953364	-0.802652
H	-2.500519	-3.982776	-0.430153
H	-1.547539	-2.872560	-1.454424
H	-3.315732	-2.707384	-1.372788
C	0.261538	-1.386626	0.235181
O	0.620451	-1.715763	-2.099233
H	-0.208894	-1.194934	-2.269956
C	2.543988	-1.365918	-0.792176
C	3.501296	-1.637648	-1.733793
C	4.762542	-1.555646	-1.053178
C	4.482879	-1.234966	0.236297
H	3.317762	-1.866563	-2.773079
H	5.746872	-1.709773	-1.472585
H	5.087366	-1.064374	1.114553
O	3.133400	-1.121976	0.409093
C	1.105492	-1.260547	-0.887752
C	0.719837	0.978494	-1.160594
H	0.814977	0.651168	-2.195359
C	-0.566553	1.294807	-0.701927
H	-0.697260	1.956396	0.146264
C	-1.695487	0.684924	-1.296282
O	-1.598734	-0.253596	-2.141251
C	-3.076743	1.104491	-0.882154
C	-5.695772	1.751998	-0.099013
C	-4.150772	0.271871	-1.220321
C	-3.334971	2.277540	-0.158252
C	-4.634186	2.597085	0.231069
C	-5.450439	0.589427	-0.830753

H	-3.942406	-0.627078	-1.791037
H	-2.525593	2.956258	0.091658
H	-4.819666	3.511401	0.787066
H	-6.272045	-0.069459	-1.097237
H	-6.707553	2.003237	0.205500
C	1.924494	1.598283	-0.592669
C	4.296420	2.669203	0.482206
C	1.970777	2.054838	0.734530
C	3.088520	1.700976	-1.373230
C	4.262388	2.228423	-0.842238
C	3.142592	2.587491	1.265151
H	1.087787	1.972084	1.363446
H	3.064159	1.358682	-2.404231
H	5.153279	2.291168	-1.460588
H	3.160370	2.929370	2.296328
H	5.212243	3.077169	0.899557

 SCF energy: -1380.300892900
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -249 cm-1
 Zero-point correction: 0.494630
 Enthalpy correction: 0.525823
 Free energy correction: 0.432739

3-BAC-ET1d

C	-1.977849	-1.482407	0.965273
C	-1.276281	-0.593554	1.762328
N	-1.281207	0.205746	2.826291
C	-0.053244	0.808431	3.327421
H	0.628926	1.008607	2.503274
H	0.434316	0.149554	4.057093
H	-0.300967	1.755366	3.813698
C	-2.367086	0.084940	3.793285
H	-3.301256	-0.128813	3.275253
H	-2.469123	1.034579	4.322296
H	-2.159819	-0.709680	4.520806
N	-3.063623	-2.177831	0.673931
C	-4.255143	-2.087360	1.508690
H	-4.482003	-1.041468	1.726140
H	-4.132186	-2.645254	2.445183
H	-5.094220	-2.510244	0.952672
C	-2.986090	-3.294983	-0.261560
H	-3.101660	-4.239084	0.284608
H	-2.019789	-3.279739	-0.763819
H	-3.779821	-3.213020	-1.008258
C	-0.660476	-1.164511	0.651331
O	-0.124633	-1.933188	-1.523518
H	-0.999084	-1.553027	-1.837147
C	0.263626	-1.175758	-0.435520
C	-0.269981	0.833984	-1.227814
H	-0.048352	0.321421	-2.164253
C	-1.627356	1.107744	-0.951692
H	-1.890502	1.935890	-0.304267
C	-2.645920	0.274755	-1.451476
O	-2.412963	-0.827589	-2.040770
C	-4.085631	0.647984	-1.243158
C	-6.804155	1.214873	-0.816380
C	-5.057845	-0.346875	-1.405650
C	-4.496355	1.938660	-0.878855
C	-5.844601	2.218488	-0.666537
C	-6.406571	-0.068958	-1.191400
H	-4.732449	-1.339226	-1.700702
H	-3.767064	2.736287	-0.776686
H	-6.147939	3.224116	-0.390381
H	-7.147552	-0.853472	-1.316851
H	-7.854473	1.435539	-0.650093
C	0.790237	1.742331	-0.759369
C	2.886768	3.387179	0.159503
C	0.653369	2.495657	0.417185

C	1.995380	1.844631	-1.474582
C	3.032714	2.654832	-1.020597
C	1.689669	3.308581	0.872526
H	-0.269715	2.438267	0.987982
H	2.112504	1.279970	-2.395201
H	3.957887	2.712762	-1.587122
H	1.564174	3.875922	1.790693
H	3.697513	4.014179	0.518260
C	1.707191	-1.108596	-0.245281
C	4.500913	-0.796379	-0.014324
C	2.556821	-1.356162	-1.341436
C	2.296583	-0.742621	0.980813
C	3.666959	-0.574830	1.090364
C	3.932641	-1.203862	-1.226862
H	2.119495	-1.657684	-2.286849
H	1.675501	-0.609502	1.858578
H	4.110162	-0.282285	2.037522
H	4.569767	-1.392919	-2.084763
C	5.960017	-0.596302	0.151035
O	6.494740	-0.254285	1.189312
O	6.650910	-0.828527	-0.974172
C	8.068775	-0.650330	-0.884613
H	8.456355	-0.875919	-1.876974
H	8.492392	-1.334804	-0.146377
H	8.305878	0.379492	-0.608589

 SCF energy: -1610.324232270
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -302 cm-1
 Zero-point correction: 0.568663
 Enthalpy correction: 0.605008
 Free energy correction: 0.499508

3-BAC-ET2a

C	0.154175	1.162821	-0.371865
C	1.083798	1.767492	-1.223048
C	0.031910	2.505747	-0.736289
N	2.195852	1.661101	-1.943305
N	-0.635726	3.652332	-0.616788
C	2.728316	0.338403	-2.258073
H	2.482541	0.071369	-3.294198
H	2.282479	-0.395992	-1.585812
H	3.816748	0.343340	-2.143676
C	2.668532	2.763232	-2.767491
H	3.750300	2.667942	-2.891566
H	2.458177	3.713120	-2.275177
H	2.198409	2.752062	-3.759176
C	-1.923624	3.651736	0.064619
H	-2.744983	3.488978	-0.645262
H	-2.068015	4.616606	0.558452
H	-1.934603	2.864240	0.819126
C	-0.393859	4.763086	-1.525171
H	-0.514930	5.705700	-0.984335
H	-1.101865	4.743319	-2.363582
H	0.621928	4.704777	-1.914916
C	-0.203583	-0.967643	0.028257
O	0.710422	-1.517992	-0.611897
C	-0.028598	-0.967446	1.572174
H	-0.212895	-2.023393	1.820711
C	-0.997851	-0.149443	2.393216
C	-2.861502	1.329465	3.901974
C	-0.749023	1.186608	2.728765
C	-2.185177	-0.736794	2.848137
C	-3.114064	-0.006810	3.587883
C	-1.671252	1.920143	3.476738
H	0.169345	1.663875	2.397684
H	-2.387072	-1.777915	2.605619
H	-4.031543	-0.482400	3.922442
H	-1.459887	2.957267	3.722841
H	-3.580468	1.901572	4.481006
C	2.351611	-1.802550	1.451178
O	2.092242	-2.962126	1.727610
C	3.627850	-1.469453	0.734907
C	6.026183	-0.941826	-0.601990
C	4.187428	-2.430539	-0.114091
C	4.275735	-0.242052	0.910020
C	5.480431	0.013912	0.254496
C	5.374050	-2.163196	-0.790974

H	3.672444	-3.377559	-0.245666
H	3.857853	0.511071	1.571572
H	5.987592	0.961720	0.408492
H	5.793674	-2.905698	-1.463142
H	6.956564	-0.736313	-1.123384
C	1.439393	-0.672790	1.889984
H	1.568806	-0.563521	2.974556
H	1.727483	0.269005	1.416473
C	-1.612860	-1.053848	-0.531321
C	-4.191702	-1.426483	-1.596027
C	-2.636704	-0.129016	-0.275768
C	-1.910283	-2.156679	-1.329836
C	-3.187495	-2.357767	-1.863689
C	-3.907116	-0.306373	-0.799721
H	-2.429022	0.748931	0.326330
H	-1.123087	-2.874304	-1.540720
H	-3.377973	-3.230113	-2.477995
H	-4.696829	0.414608	-0.609666
O	-5.464688	-1.514944	-2.062930
C	-5.791749	-2.629295	-2.879878
H	-5.184350	-2.641179	-3.791638
H	-6.842381	-2.509947	-3.144253
H	-5.656953	-3.570547	-2.335446

 SCF energy: -1496.993250500

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

1 imaginary frequency: -150 cm-1

Zero-point correction: 0.558198

Enthalpy correction: 0.593015

Free energy correction: 0.490244

3-BAC-ET2a'

C	1.052783	0.597088	1.611065
C	0.935890	1.596437	0.679342
N	1.392010	2.667174	0.042239
C	0.625190	3.254968	-1.043578
H	0.387097	4.300225	-0.816673
H	-0.304275	2.698149	-1.172208
H	1.200442	3.220890	-1.976193
C	2.668057	3.284906	0.355196
H	2.525566	4.262873	0.829726
H	3.240439	3.425637	-0.568523
H	3.236208	2.636167	1.021955
N	1.702531	-0.017247	2.593822
C	3.017812	0.419818	3.030880
H	3.108762	1.500516	2.916517
H	3.811411	-0.077734	2.456580
H	3.141342	0.170169	4.088277
C	1.273458	-1.342100	3.023468
H	0.318579	-1.579432	2.551179
H	1.174342	-1.364383	4.113694
H	2.013183	-2.094943	2.722520
C	-0.038071	0.597105	0.742520
O	-0.960998	-2.079813	0.722227
C	-2.559037	-0.535595	-0.120751
C	-5.189215	0.449868	-0.210789
C	-2.870649	0.606989	-0.872063
C	-3.584596	-1.166440	0.577671
C	-4.897482	-0.686441	0.545463
C	-4.165000	1.097156	-0.920144
H	-2.087787	1.138411	-1.405953
H	-3.349165	-2.053709	1.157453
H	-5.669849	-1.205017	1.101490
H	-4.409242	1.984918	-1.495693
O	-6.425348	1.001762	-0.320475
C	-7.491663	0.378304	0.380403
H	-8.380536	0.970210	0.162502
H	-7.307434	0.379450	1.460380
H	-7.643376	-0.649730	0.033247
H	1.288424	-2.835470	0.056464
C	1.825297	-2.030946	-0.436510
C	3.221783	0.057022	-1.660946
C	1.123931	-1.114955	-1.236365
C	3.191161	-1.896487	-0.231630
C	3.895543	-0.841882	-0.831275
C	1.845202	-0.096545	-1.853744

H	3.735683	-2.596148	0.396297
H	1.322092	0.622547	-2.481131
H	3.744116	0.870187	-2.152567
O	5.226876	-0.783706	-0.557995
C	5.970949	0.277830	-1.135221
H	5.946994	0.228762	-2.229490
H	6.996435	0.149879	-0.788866
H	5.592399	1.251468	-0.802207
C	-1.178032	-1.148786	-0.069991
C	-0.377588	-1.179435	-1.401284
H	-0.690949	-0.360607	-2.052864
O	-0.797085	-2.377636	-2.056393
H	-0.724592	-3.094915	-1.407549

 SCF energy: -1303.106292260
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -167 cm-1
 Zero-point correction: 0.475072
 Enthalpy correction: 0.506298
 Free energy correction: 0.412358

3-BAC-ET2b

C	0.219817	1.278575	0.871202
C	0.763929	2.440991	0.330615
C	-0.548373	2.434808	0.741429
N	1.817288	2.988614	-0.262562
N	-1.754114	2.977312	0.852439
C	3.033058	2.192373	-0.384713
H	3.522829	2.424803	-1.335135
H	2.762061	1.134477	-0.376517
H	3.729952	2.412744	0.434845
C	1.929936	4.416404	-0.507882
H	2.640601	4.871291	0.193023
H	0.956004	4.889114	-0.382295
H	2.283768	4.589254	-1.528595
C	-2.823714	2.220226	1.488494
H	-3.730559	2.284459	0.879158
H	-3.038692	2.619801	2.487035
H	-2.524317	1.173401	1.573808
C	-2.015443	4.379764	0.574731
H	-1.208079	4.791390	-0.030835
H	-2.100779	4.953221	1.505690
H	-2.953769	4.469729	0.019429
C	0.299783	-0.703263	0.140351
O	1.073558	-0.600274	-0.835664
C	0.786936	-1.455551	1.388220
H	0.538700	-2.509772	1.187456
C	2.989063	-2.085734	0.309499
O	2.614972	-3.198074	-0.026117
C	4.177134	-1.463037	-0.363739
C	6.384152	-0.362606	-1.680246
C	4.482672	-1.851213	-1.672943
C	4.988341	-0.526564	0.285380
C	6.095733	0.013592	-0.368420
C	5.574252	-1.294868	-2.333394
H	3.845006	-2.578552	-2.166427
H	4.767833	-0.222551	1.304700
H	6.728793	0.731565	0.144563
H	5.794944	-1.585590	-3.356055
H	7.238558	0.068935	-2.193366
C	2.310111	-1.346605	1.445008
H	2.677122	-1.790172	2.380976
H	2.586595	-0.287316	1.447207
C	-1.193830	-0.757306	-0.168903
C	-3.912519	-0.810428	-0.854398
C	-1.687779	0.060887	-1.193885

C	-2.072573	-1.626803	0.483137
C	-3.425759	-1.655193	0.144090
C	-3.032891	0.046250	-1.529449
H	-0.997379	0.718213	-1.715246
H	-1.713881	-2.296254	1.258727
H	-4.098772	-2.334143	0.656711
H	-3.417775	0.692197	-2.312658
C	-5.351660	-0.786561	-1.236301
O	-5.820718	-0.049724	-2.080864
O	-6.088683	-1.664532	-0.547378
C	-7.485394	-1.695571	-0.867391
H	-7.941499	-0.723393	-0.668380
H	-7.917235	-2.457715	-0.220816
H	-7.627281	-1.960833	-1.917202
C	0.158283	-1.053396	2.730345
H	-0.844933	-0.644646	2.572325
H	0.747678	-0.235466	3.161155
C	0.090341	-2.222212	3.711803
H	-0.568424	-3.012691	3.333945
H	-0.293043	-1.901396	4.685369
H	1.079070	-2.666514	3.872613

SCF energy: -1457.934371670
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
1 imaginary frequency: -187 cm-1
Zero-point correction: 0.543339
Enthalpy correction: 0.578641
Free energy correction: 0.474415

3-BAC-ET2b'

C	1.888630	-2.807297	0.878464
C	1.969877	-1.523821	1.347276
N	2.573766	-0.547002	2.023268
C	1.876632	0.721004	2.188841
H	1.212820	0.882819	1.337557
H	2.607912	1.533970	2.221915
H	1.290520	0.730324	3.117242
C	3.656429	-0.821294	2.955023
H	3.276257	-0.978162	3.972713
H	4.343420	0.029297	2.963802
H	4.202215	-1.707875	2.631806
N	2.308597	-4.067126	0.794254
C	3.576604	-4.493955	1.362677
H	3.814469	-3.881294	2.232571
H	4.388636	-4.415880	0.628276
H	3.491696	-5.536356	1.681764
C	1.710699	-4.935948	-0.211288
H	0.739223	-4.531520	-0.501245
H	1.582022	-5.940120	0.202902
H	2.353287	-5.000861	-1.099303
C	0.932971	-1.870360	0.475700
C	-1.808805	-1.138345	-0.702394
C	-4.095367	0.092338	0.337393
C	-3.081140	-1.509619	-1.151657
C	-1.691159	-0.149384	0.279222
C	-2.826716	0.461352	0.795976
C	-4.222374	-0.898687	-0.638079
H	-3.171787	-2.283503	-1.907596
H	-0.710512	0.116776	0.652002
H	-2.740753	1.223750	1.563873
H	-5.204353	-1.193255	-0.991984
H	-0.838124	1.441532	-2.037546
C	0.199650	1.436563	-1.714280
C	2.874200	1.444595	-0.944257
C	0.938474	0.250231	-1.772492
C	0.777515	2.612302	-1.243908
C	2.120134	2.617977	-0.852778
C	2.287274	0.270868	-1.401530
H	0.191303	3.523374	-1.190009
H	2.869619	-0.640642	-1.476367
H	3.918272	1.459672	-0.646213
C	2.782603	3.840888	-0.321591
O	3.932932	3.879459	0.068396
O	1.974993	4.906756	-0.308594

C	2.547679	6.119392	0.197229
H	3.403244	6.417074	-0.412715
H	2.863469	5.985289	1.234028
H	1.757258	6.865477	0.133650
C	-5.282650	0.778891	0.924020
O	-5.216339	1.650461	1.766847
O	-6.438694	0.334561	0.423178
C	-7.624064	0.949518	0.945168
H	-7.694464	0.779566	2.021574
H	-8.454069	0.470268	0.428846
H	-7.614884	2.022185	0.740759
C	0.302573	-1.017045	-2.294262
H	-0.379001	-0.721203	-3.114594
C	-0.648647	-1.831331	-1.374658
O	-0.737755	-3.028977	-1.644000
O	1.288984	-1.887391	-2.784026
H	0.926656	-2.783778	-2.667659

 SCF energy: -1529.752923280
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -115 cm-1
 Zero-point correction: 0.496069
 Enthalpy correction: 0.531028
 Free energy correction: 0.426626

3-BAC-ET2c

C	0.639706	1.010447	-0.316876
C	0.188073	2.328147	-0.334864
C	1.524826	2.071244	-0.518700
N	-0.861931	3.131277	-0.184585
N	2.789337	2.434239	-0.696632
C	-2.185526	2.523157	-0.100011
H	-2.790372	3.066703	0.631868
H	-2.079548	1.485039	0.224116
H	-2.691247	2.562066	-1.073809
C	-0.810844	4.543672	-0.522540
H	-1.452952	5.101625	0.164575
H	-1.160261	4.716526	-1.548738
H	0.210881	4.910087	-0.423644
C	3.809486	1.408757	-0.866280
H	4.657725	1.620100	-0.206572
H	4.165709	1.390407	-1.903606
H	3.385629	0.436395	-0.609640
C	3.187539	3.806305	-0.957063
H	2.369187	4.480470	-0.705910
H	3.453762	3.939294	-2.012838
H	4.056903	4.058669	-0.341924
C	0.068966	-0.628281	1.070860
O	-1.038745	-0.271702	1.502016
C	0.098671	-1.829094	0.098487
H	-0.031058	-2.687835	0.774103
C	1.358767	-2.086086	-0.700987
C	3.703586	-2.637185	-2.162626
C	1.570376	-1.512899	-1.960700
C	2.331721	-2.957793	-0.199327
C	3.497936	-3.226608	-0.914365
C	2.730705	-1.785253	-2.686187
H	0.824106	-0.843799	-2.378424
H	2.175856	-3.422065	0.772063
H	4.241276	-3.901912	-0.500272
H	2.874200	-1.328603	-3.661610
H	4.607657	-2.848811	-2.726185
C	-2.416564	-2.006347	0.042021
O	-2.467467	-2.947868	0.816493
C	-3.624685	-1.141625	-0.164959
C	-5.913204	0.433779	-0.472516
C	-4.556189	-1.040731	0.874874
C	-3.848685	-0.453505	-1.361525
C	-4.998061	0.321331	-1.518664
C	-5.689278	-0.246670	0.727222

H	-4.369809	-1.578085	1.799861
H	-3.138648	-0.527337	-2.180159
H	-5.173621	0.842322	-2.455158
H	-6.398611	-0.156785	1.544458
H	-6.800234	1.049203	-0.590560
C	-1.161467	-1.734905	-0.767312
H	-1.122468	-2.491495	-1.561356
H	-1.199662	-0.747326	-1.235134
C	1.241675	-0.336590	1.948594
C	3.350372	-0.132811	2.499133
C	2.640636	0.308836	3.573227
C	1.260494	0.176043	3.213385
H	4.406634	-0.233485	2.295397
H	3.048903	0.679018	4.502778
H	0.390200	0.427079	3.801883
O	2.512943	-0.531440	1.511384

SCF energy: -1380.292634490

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

1 imaginary frequency: -150 cm⁻¹

Zero-point correction: 0.493810

Enthalpy correction: 0.525979

Free energy correction: 0.427489

3-BAC-ET2d

C	0.584338	1.049405	-0.577382
C	0.674239	2.339478	-1.111691
C	1.552696	1.369873	-1.532676
N	0.200298	3.579075	-1.162721
N	2.597075	0.994380	-2.265813
C	3.224079	1.912250	-3.204735
H	3.186412	2.929121	-2.812359
H	2.734485	1.879137	-4.186710
H	4.272077	1.625085	-3.326201
C	2.875548	-0.425170	-2.458816
H	2.518828	-0.748224	-3.445767
H	2.364339	-0.998550	-1.684916
H	3.954446	-0.598691	-2.400006
C	0.821898	4.603877	-1.986324
H	1.314297	4.140377	-2.841363
H	1.553792	5.186694	-1.413087
H	0.046411	5.280554	-2.355513
C	-0.799989	4.022899	-0.203610
H	-1.209964	3.157707	0.317750
H	-1.606839	4.545714	-0.726081
H	-0.354351	4.704961	0.531156
C	0.078321	-0.959842	0.280537
O	0.885287	-1.695275	-0.305949
C	-1.379174	-1.016506	-0.157565
C	-4.051739	-1.350350	-0.933537
C	-2.287964	0.042865	-0.047405
C	-1.825001	-2.241258	-0.665132
C	-3.152228	-2.410780	-1.050318
C	-3.613531	-0.118539	-0.431889
H	-1.951044	1.002870	0.327738
H	-1.117308	-3.058910	-0.757227
H	-3.498124	-3.361739	-1.443342
H	-4.308305	0.710120	-0.346526
C	2.717628	-1.634410	1.646594
O	2.444400	-2.701528	2.170957
C	3.937033	-1.515567	0.778591
C	6.239215	-1.398940	-0.806163
C	4.430464	-2.672393	0.163813
C	4.603430	-0.299459	0.592325
C	5.759099	-0.245101	-0.187707
C	5.568846	-2.613112	-0.634412
H	3.903587	-3.610160	0.312513
H	4.240527	0.606568	1.067929
H	6.279769	0.699478	-0.314528

H	5.937017	-3.511406	-1.120817
H	7.132385	-1.354149	-1.422506
C	-5.462897	-1.572428	-1.357303
O	-5.884550	-2.620493	-1.803446
O	-6.231353	-0.489969	-1.194477
C	-7.604477	-0.635254	-1.578683
H	-8.081871	-1.419878	-0.987887
H	-7.676895	-0.878715	-2.640825
H	-8.068912	0.328565	-1.376782
C	0.382623	-0.669746	1.773621
C	1.882155	-0.398757	1.925449
H	2.096750	-0.102092	2.960080
H	2.164976	0.426905	1.269540
H	0.177885	-1.646728	2.237039
C	-0.489916	0.339623	2.483275
C	-2.180274	2.168963	3.797142
C	-1.663098	-0.090199	3.116348
C	-0.166636	1.699901	2.538191
C	-1.003309	2.607112	3.190066
C	-2.506804	0.812431	3.761084
H	-1.922144	-1.146531	3.090477
H	0.741429	2.058306	2.060592
H	-0.735732	3.659792	3.220702
H	-3.415202	0.456353	4.238337
H	-2.832067	2.876206	4.301511

SCF energy: -1610.315219170

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

1 imaginary frequency: -143 cm⁻¹

Zero-point correction: 0.567836

Enthalpy correction: 0.605040

Free energy correction: 0.495167

3-BAC-ET-OXa

C	-0.491524	2.064800	-0.399694
C	0.751768	2.300835	0.127285
N	1.752577	3.115033	0.468167
C	2.698116	2.686474	1.494830
H	3.721265	2.909737	1.177960
H	2.591225	1.614382	1.664071
H	2.492568	3.211581	2.435608
C	1.607919	4.550126	0.272371
H	2.602037	4.993038	0.172180
H	1.094931	5.018905	1.122235
H	1.045112	4.740738	-0.642895
N	-1.642640	2.498443	-0.918834
C	-1.809709	3.916830	-1.196334
H	-1.321391	4.503550	-0.416334
H	-2.877196	4.150625	-1.194428
H	-1.390802	4.188236	-2.174781
C	-2.469030	1.577351	-1.691412
H	-2.256149	0.552589	-1.382759
H	-2.258252	1.680549	-2.764438
H	-3.524023	1.802554	-1.513226
C	0.260989	1.004426	0.095085
O	-0.192250	-0.900151	-1.336824
H	0.479739	-0.894975	-2.033372
C	1.857924	-0.969507	-0.093351
C	4.497965	-1.943836	-0.231487
C	2.146361	-2.316824	0.177974
C	2.914490	-0.139640	-0.464319
C	4.231063	-0.607215	-0.531016
C	3.443690	-2.800292	0.116409
H	1.343387	-3.000985	0.436852
H	2.731477	0.902041	-0.713529
H	5.023846	0.074967	-0.815265
H	3.664543	-3.840718	0.334358
O	5.734757	-2.502839	-0.256978
C	6.830395	-1.668224	-0.603340
H	7.716127	-2.301553	-0.557215
H	6.935460	-0.841424	0.107588
H	6.718414	-1.271414	-1.618485
O	-0.097020	0.211770	1.952028
C	0.412420	-0.499779	-0.114489
C	-0.395999	-0.876344	1.162707
C	-1.887006	-1.029603	0.870223
C	-4.639210	-1.246707	0.319272
C	-2.787743	-0.057967	1.316929

C	-2.394792	-2.118353	0.160948
C	-3.757389	-2.238506	-0.124200
C	-4.149187	-0.159219	1.050078
H	-2.390568	0.781430	1.880235
H	-1.715737	-2.891382	-0.192341
H	-4.114330	-3.096583	-0.682454
H	-4.849921	0.595359	1.396831
O	-5.984378	-1.262022	0.093250
C	-6.515642	-2.351830	-0.642244
H	-6.087301	-2.396785	-1.650234
H	-7.588833	-2.173193	-0.713054
H	-6.338742	-3.302545	-0.126413
H	-0.040542	-1.839083	1.572817

 SCF energy: -1303.100003050
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -355 cm-1
 Zero-point correction: 0.475986
 Enthalpy correction: 0.506476
 Free energy correction: 0.414888

3-BAC-ET-OXb

C	2.815378	-2.182277	-0.593516
C	2.633167	-2.589685	0.692632
N	3.036780	-3.274879	1.774978
C	2.513931	-2.881073	3.078189
H	1.499509	-2.498027	2.960707
H	3.137851	-2.100459	3.534339
H	2.499127	-3.753240	3.736317
C	4.376198	-3.845592	1.763777
H	4.433752	-4.615731	2.536579
H	5.143314	-3.084816	1.964557
H	4.568779	-4.308556	0.794172
N	3.541735	-2.079630	-1.714218
C	4.795699	-2.814773	-1.802967
H	5.328576	-2.744784	-0.853111
H	5.410776	-2.362078	-2.584140
H	4.625978	-3.871077	-2.050978
C	2.847265	-1.830503	-2.972841
H	1.924520	-1.280287	-2.780910
H	2.595312	-2.774294	-3.473212
H	3.489891	-1.237746	-3.628861
C	1.623047	-1.862160	0.055429
O	-0.051506	-1.051626	1.551290
H	-0.474713	-1.923312	1.472999
C	1.007034	0.644321	0.273177
C	1.701796	3.351991	0.099293
C	0.388121	1.588525	1.099394
C	1.977896	1.070510	-0.642430
C	2.325188	2.413302	-0.727575
C	0.730572	2.935459	1.013417
H	-0.365386	1.263152	1.807851
H	2.471542	0.355136	-1.293720
H	3.080440	2.744065	-1.433314
H	0.243808	3.660980	1.656295
O	0.034184	-2.659511	-0.757024
C	2.106371	4.780983	-0.028170
O	2.954995	5.182051	-0.799053
O	1.433830	5.586066	0.799332
C	1.769611	6.978080	0.729621
H	2.822211	7.126119	0.979918
H	1.131243	7.469861	1.461691
H	1.570666	7.365101	-0.272031
C	-0.321328	-1.325341	-0.862117
C	0.561273	-0.795606	0.307133
H	0.033154	-0.843839	-1.795619

C	-1.789227	-1.006971	-0.705501
C	-4.494210	-0.383176	-0.342936
C	-2.269859	0.272177	-1.016405
C	-2.676968	-1.969930	-0.220865
C	-4.024233	-1.664523	-0.039979
C	-3.610737	0.585491	-0.833541
H	-1.586441	1.022270	-1.408700
H	-2.296395	-2.963323	-0.001931
H	-4.710336	-2.418007	0.332410
H	-3.987980	1.575242	-1.071419
C	-5.923895	-0.005917	-0.169323
O	-6.377794	1.091335	-0.427463
O	-6.672784	-1.006911	0.307245
C	-8.061492	-0.711829	0.501064
H	-8.526120	-0.434331	-0.447519
H	-8.179097	0.101623	1.220208
H	-8.504572	-1.628209	0.887727

SCF energy: -1529.751787670

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

1 imaginary frequency: -335 cm⁻¹

Zero-point correction: 0.497306

Enthalpy correction: 0.531607

Free energy correction: 0.428740

3-BAC-IBa

C	2.709671	-0.339064	0.060997
C	1.985055	0.792283	0.042894
N	1.882904	2.152843	-0.042211
C	0.944558	2.770724	0.896059
H	0.038868	2.166485	0.963363
H	0.682402	3.768282	0.534871
H	1.386617	2.858923	1.899748
C	3.156086	2.855806	-0.138152
H	3.721386	2.809176	0.805461
H	2.961113	3.903992	-0.377637
H	3.756933	2.418324	-0.938744
N	3.873394	-1.022185	0.072092
C	5.094858	-0.273234	-0.178194
H	5.080827	0.653346	0.399931
H	5.212566	-0.031663	-1.244705
H	5.949373	-0.874042	0.142388
C	3.847304	-2.393303	-0.423128
H	3.952092	-2.427244	-1.517076
H	2.900360	-2.856087	-0.138395
H	4.671497	-2.952180	0.027240
C	1.287879	-0.448915	0.080132
C	0.178788	-1.219830	0.138807
O	0.346663	-2.588138	0.401711
H	-0.005460	-3.095522	-0.344890
C	-1.189756	-0.720693	0.020862
C	-3.849687	0.229310	-0.219239
C	-1.475681	0.525236	-0.581265
C	-2.282593	-1.479691	0.463900
C	-3.599003	-1.018880	0.349587
C	-2.773228	0.998039	-0.685703
H	-0.662015	1.122337	-0.986550
H	-2.105091	-2.446936	0.924395
H	-4.408525	-1.642037	0.713098
H	-2.979490	1.958233	-1.150206
O	-5.090753	0.775878	-0.377790
C	-6.200494	0.014213	0.066326
H	-7.084896	0.614621	-0.148109
H	-6.143982	-0.178151	1.144077
H	-6.268488	-0.938387	-0.472095

SCF energy: -843.169828309
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.329115
Enthalpy correction: 0.350706
Free energy correction: 0.279690

3-BAC-IBb

C	-3.330790	-0.270093	-0.133500
C	-2.566834	0.843047	-0.020748
N	-2.429457	2.194280	-0.002347
C	-1.506777	2.742065	0.993871
H	-0.657967	2.070376	1.123387
H	-2.010191	2.866826	1.963448
H	-1.145154	3.715235	0.653140
C	-3.662175	2.959850	-0.145146
H	-3.403105	4.008586	-0.308114
H	-4.292565	2.887724	0.753681
H	-4.220325	2.600071	-1.011561
N	-4.496060	-0.897795	-0.342987
C	-5.738739	-0.185746	-0.082712
H	-5.639556	0.854402	-0.395649
H	-6.002856	-0.220038	0.983190
H	-6.540357	-0.651686	-0.660672
C	-4.536506	-2.346722	-0.193767
H	-4.772037	-2.630900	0.841217
H	-3.566482	-2.764293	-0.467664
H	-5.307315	-2.752609	-0.853883
C	-1.928410	-0.414680	-0.013210
C	-0.851186	-1.255443	0.078286
O	-1.108202	-2.632156	0.165829
H	-1.219761	-2.878603	1.095263
C	0.522709	-0.836916	0.004065
C	3.244085	-0.033986	-0.111156
C	0.892359	0.467122	-0.419280
C	1.571418	-1.734765	0.321200
C	2.898999	-1.339392	0.268181
C	2.216737	0.858344	-0.461636
H	0.122966	1.160885	-0.745947
H	1.325401	-2.749896	0.613694
H	3.680398	-2.047394	0.526069
H	2.479573	1.860296	-0.788744
C	4.641780	0.431290	-0.177393
O	4.985749	1.555009	-0.501188
O	5.530052	-0.519076	0.162227
C	6.906225	-0.131375	0.117652
H	7.093860	0.693463	0.808827
H	7.185781	0.169538	-0.894581
H	7.470156	-1.013191	0.419058

SCF energy: -956.498059527

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.339154

Enthalpy correction: 0.363024

Free energy correction: 0.285778

3-BAC-IBc

C	1.678274	-0.397799	0.071763
C	1.031159	0.781010	-0.008537
N	1.044018	2.132260	-0.161086
C	0.006714	2.882596	0.542053
H	-0.939230	2.346187	0.470102
H	-0.100873	3.863456	0.072402
H	0.264947	3.022676	1.601937
C	2.361073	2.753918	-0.138900
H	2.800392	2.746522	0.870145
H	2.264391	3.789896	-0.472082
H	3.027450	2.226810	-0.825321
N	2.791974	-1.155424	0.148886
C	4.069994	-0.508875	-0.104522
H	4.114189	0.439190	0.435480
H	4.227875	-0.322486	-1.176751
H	4.869668	-1.157157	0.261505
C	2.682844	-2.549751	-0.263060
H	2.806202	-2.658188	-1.350140
H	1.702103	-2.931057	0.027466
H	3.459086	-3.132230	0.239458
C	0.259259	-0.407422	0.072766
C	-0.886924	-1.130158	0.137110
O	-0.809376	-2.504749	0.394321
H	-1.087991	-2.988865	-0.397485
C	-2.221242	-0.600587	0.025216
C	-3.457412	-1.180169	0.178987
C	-4.420408	-0.149849	-0.096932
C	-3.715052	0.969025	-0.397618
H	-3.648576	-2.203002	0.468397
H	-5.497934	-0.235637	-0.070470
H	-3.986261	1.979028	-0.665113
O	-2.372757	0.705421	-0.333580

SCF energy: -726.472387889

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.265803

Enthalpy correction: 0.284197

Free energy correction: 0.220390

3-BAC-INT1a

C	-0.097945	1.169416	0.033381
C	0.696484	1.893824	0.896251
C	-0.432466	2.477494	0.300547
N	1.706659	2.048636	1.726081
N	-1.217193	3.508554	0.090036
C	-1.018306	4.791706	0.755680
H	0.019016	4.890253	1.072810
H	-1.683996	4.885296	1.620151
H	-1.244514	5.589244	0.044383
C	-2.399817	3.385322	-0.760258
H	-2.411618	4.216386	-1.470105
H	-3.308438	3.418695	-0.150074
H	-2.362926	2.442973	-1.306801
C	1.880547	3.304453	2.450147
H	2.397008	3.087831	3.387675
H	0.906924	3.736259	2.681151
H	2.479631	4.013075	1.867863
C	2.819033	1.105751	1.790594
H	3.728137	1.593157	1.421745
H	2.597236	0.242830	1.164448
H	2.974347	0.792426	2.827279
C	-0.500532	0.013621	-0.866024
O	-0.177008	0.376703	-2.177784
H	0.875685	0.474519	-2.174413
C	-2.020105	-0.146197	-0.771896
C	-4.802396	-0.550824	-0.662890
C	-2.726735	-0.565121	-1.895380
C	-2.731790	0.068223	0.416266
C	-4.103969	-0.126968	0.475704
C	-4.109603	-0.771948	-1.855056
H	-2.189568	-0.724420	-2.824796
H	-2.210444	0.384533	1.317170
H	-4.653552	0.038865	1.397416
H	-4.624773	-1.096322	-2.751874
O	-6.143470	-0.715475	-0.512469
C	-6.884350	-1.154257	-1.641529
H	-6.811860	-0.435259	-2.465209
H	-7.920736	-1.225094	-1.311619
H	-6.541283	-2.138135	-1.980221
C	0.188151	-1.347585	-0.504916
H	-0.194677	-2.000139	-1.305243
C	-0.338265	-1.925208	0.800849
C	-1.415317	-2.937154	3.200384
C	-1.314674	-2.927335	0.785054

C	0.102451	-1.451822	2.042479
C	-0.433512	-1.946128	3.232044
C	-1.849893	-3.431700	1.970301
H	-1.669503	-3.305632	-0.171338
H	0.874743	-0.689061	2.082807
H	-0.080373	-1.559354	4.183953
H	-2.608517	-4.208274	1.931819
H	-1.831914	-3.325112	4.125205
C	1.703626	-1.359295	-0.527997
H	2.138089	-2.205272	-0.004056
C	2.565645	-0.519970	-1.176554
O	2.248510	0.516695	-1.909011
C	4.047797	-0.769907	-1.053519
C	6.837706	-1.152322	-0.916064
C	4.892128	-0.285131	-2.061236
C	4.630953	-1.429119	0.039231
C	6.010192	-1.620968	0.106016
C	6.271229	-0.481661	-2.000463
H	4.444475	0.248496	-2.893515
H	4.007479	-1.783530	0.855699
H	6.440535	-2.129658	0.964197
H	6.905084	-0.107003	-2.799517
H	7.912193	-1.301437	-0.862574

 SCF energy: -1497.020913810

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.559756

Enthalpy correction: 0.594232

Free energy correction: 0.492236

3-BAC-INT1a'

C	1.058110	-0.052996	1.747200
C	0.575447	1.030761	1.006162
N	0.645520	2.281925	0.605457
C	-0.252604	2.781156	-0.429237
H	-0.863063	3.598487	-0.032051
H	-0.903116	1.975748	-0.771891
H	0.338290	3.153862	-1.272567
C	1.688547	3.189626	1.058583
H	1.241721	4.059220	1.550165
H	2.273111	3.529315	0.197034
H	2.348924	2.674640	1.754187
N	1.912916	-0.603155	2.582060
C	3.032761	0.141082	3.142894
H	2.746711	1.180577	3.303125
H	3.905628	0.091357	2.481305
H	3.291473	-0.300991	4.107444
C	1.910556	-2.053725	2.757294
H	1.035754	-2.469747	2.253112
H	1.874900	-2.290196	3.824525
H	2.823931	-2.479661	2.326925
C	-0.014549	-0.207408	0.903739
O	-0.896137	-2.394599	0.858432
H	-0.662381	-2.988541	-0.018685
C	-2.313461	-0.635668	0.019042
C	-4.983059	0.189816	-0.344384
C	-3.197040	-1.375689	-0.786310
C	-2.802710	0.510049	0.638959
C	-4.127008	0.935146	0.464574
C	-4.509348	-0.974193	-0.969821
H	-2.832210	-2.279627	-1.269508
H	-2.158204	1.103384	1.283370
H	-4.467767	1.832908	0.967274
H	-5.189951	-1.546131	-1.593606
O	-6.284062	0.507168	-0.584064
C	-6.802007	1.672655	0.037661
H	-7.843216	1.744248	-0.276747
H	-6.260504	2.568098	-0.288127
H	-6.755631	1.591875	1.129567
H	2.018339	-2.735505	-0.347549
C	2.240415	-1.765357	-0.785344
C	2.790953	0.716603	-1.936225
C	1.196515	-1.047428	-1.385833
C	3.529492	-1.253005	-0.736685
C	3.809270	-0.000066	-1.303580

C	1.496854	0.180861	-1.967853
H	4.339304	-1.804097	-0.266047
H	0.704846	0.748780	-2.453399
H	2.985471	1.675078	-2.405074
O	5.099122	0.426686	-1.198808
C	5.425776	1.680396	-1.776644
H	5.241476	1.678241	-2.856807
H	6.489176	1.830821	-1.590275
H	4.856130	2.492250	-1.309256
O	-0.341148	-2.909107	-1.357201
C	-0.900550	-1.169498	0.199780
C	-0.230391	-1.562125	-1.295647
H	-0.842200	-1.012926	-2.035887

 SCF energy: -1303.132940060
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.475847
 Enthalpy correction: 0.506250
 Free energy correction: 0.414385

3-BAC-INT1b

C	1.236624	1.956393	-0.842591
C	0.322686	2.424565	0.116425
N	2.294651	2.097717	-1.604484
N	-0.108214	3.363167	0.931261
C	2.802535	0.959402	-2.368873
H	2.869105	1.235417	-3.425503
H	2.129503	0.109817	-2.247999
H	3.800004	0.694560	-2.002896
C	3.112832	3.302456	-1.618379
H	4.060503	3.116807	-1.102311
H	2.585952	4.120153	-1.131110
H	3.319910	3.579020	-2.655613
C	-1.210580	3.116547	1.855839
H	-2.027558	3.814458	1.648737
H	-0.862660	3.266211	2.882887
H	-1.569358	2.094026	1.744114
C	0.525327	4.671553	1.027769
H	1.260483	4.786955	0.234373
H	1.017049	4.778002	1.999805
H	-0.237617	5.448541	0.926085
C	0.313281	-0.951674	0.890007
H	-0.003596	-2.002032	0.789060
C	2.594117	-1.604344	0.004805
O	2.103736	-2.275367	-1.004357
C	4.093478	-1.607144	0.129493
C	6.908195	-1.614519	0.241625
C	4.857429	-1.918733	-1.002726
C	4.765024	-1.319518	1.327147
C	6.157591	-1.319091	1.381866
C	6.251225	-1.918205	-0.951047
H	4.334323	-2.159265	-1.923241
H	4.196859	-1.113207	2.229674
H	6.658930	-1.099853	2.320482
H	6.824855	-2.158000	-1.842170
H	7.993398	-1.618329	0.286841
C	1.825404	-0.897524	0.887719
H	2.301295	-0.295182	1.656753
C	-1.843562	-0.291114	-0.356390
C	-4.644530	-0.501201	-0.361777
C	-2.643629	0.848101	-0.465740
C	-2.468750	-1.544205	-0.282083
C	-3.852762	-1.653551	-0.276313
C	-4.033883	0.747338	-0.466100
H	-2.193805	1.830987	-0.566541

H	-1.863039	-2.444196	-0.240765
H	-4.321165	-2.629779	-0.212300
H	-4.650296	1.636634	-0.553502
C	-6.133123	-0.561264	-0.361790
O	-6.854912	0.413522	-0.430189
O	-6.601967	-1.810012	-0.277295
C	-8.029195	-1.943860	-0.276441
H	-8.458192	-1.416485	0.578167
H	-8.223085	-3.012508	-0.200936
H	-8.446753	-1.544754	-1.203231
C	-0.242985	-0.406598	2.211713
H	-1.331741	-0.294551	2.146336
H	0.170834	0.596408	2.388655
C	0.091076	-1.309016	3.398658
H	-0.330821	-2.309441	3.251729
H	-0.319771	-0.903071	4.328259
H	1.172279	-1.419469	3.526756
C	-0.313237	-0.258288	-0.376432
C	0.218681	1.151799	-0.392077
O	0.099861	-0.917127	-1.541566
H	0.909777	-1.552005	-1.336642

SCF energy: -1457.963726940

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.545096

Enthalpy correction: 0.579901

Free energy correction: 0.477384

3-BAC-INT1b'

C	1.348037	-2.975581	0.624704
C	1.381500	-1.675233	1.151294
N	1.909608	-0.815508	1.993397
C	1.537880	0.595766	1.984157
H	0.982620	0.825268	1.074406
H	2.448795	1.200573	2.007034
H	0.929771	0.831528	2.864044
C	2.909773	-1.218479	2.976540
H	2.687023	-0.719814	3.923278
H	3.911872	-0.926496	2.645632
H	2.866550	-2.295599	3.131484
N	1.808318	-4.203543	0.577697
C	2.934489	-4.647680	1.390249
H	3.535248	-3.791168	1.693938
H	3.556005	-5.312417	0.785279
H	2.584264	-5.192444	2.273238
C	1.180831	-5.199489	-0.287388
H	0.289386	-4.766640	-0.741246
H	0.907503	-6.073275	0.311981
H	1.884250	-5.505492	-1.067822
C	0.486869	-2.010276	0.157221
O	-0.860483	-2.929839	-1.527401
H	-0.153049	-2.860165	-2.297688
C	-1.753702	-0.992689	-0.401064
C	-4.041924	0.445806	0.360353
C	-2.890458	-0.968680	-1.222338
C	-1.788124	-0.299368	0.812961
C	-2.919975	0.418383	1.189703
C	-4.024592	-0.258747	-0.849633
H	-2.877141	-1.522890	-2.155381
H	-0.937158	-0.321447	1.484785
H	-2.942283	0.955452	2.132794
H	-4.896663	-0.250124	-1.494756
H	-0.581434	1.648720	-1.658550
C	0.477364	1.498676	-1.457811
C	3.193112	1.116845	-0.976214
C	1.042888	0.233807	-1.660802
C	1.255001	2.567388	-1.018588
C	2.618034	2.376301	-0.769983
C	2.412320	0.058937	-1.427397
H	0.807505	3.544281	-0.868627
H	2.851183	-0.915176	-1.624067
H	4.254311	0.983643	-0.786973
O	0.830484	-1.875412	-2.853948

C	3.487716	3.472652	-0.264504
O	4.658430	3.335116	0.032857
O	2.844751	4.640968	-0.157651
C	3.621553	5.741831	0.330205
H	4.460419	5.940055	-0.340355
H	3.995314	5.527071	1.333685
H	2.942499	6.592741	0.351359
C	-5.230321	1.223638	0.807142
O	-5.280110	1.860522	1.840754
O	-6.251579	1.151266	-0.052687
C	-7.432058	1.876521	0.314523
H	-7.825760	1.503035	1.262198
H	-8.145211	1.701492	-0.489325
H	-7.209776	2.942106	0.402178
C	0.192967	-0.920487	-2.147334
H	-0.678475	-0.480331	-2.678372
C	-0.533347	-1.724858	-0.903865

 SCF energy: -1529.781066100
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.497878
 Enthalpy correction: 0.532104
 Free energy correction: 0.430694

3-BAC-INT1c

C	0.114269	2.148392	-0.392750
C	-1.173275	2.099756	0.171710
N	1.272482	2.735696	-0.568616
N	-2.087377	2.667370	0.926513
C	2.289693	2.127350	-1.424058
H	2.529086	2.811282	-2.244659
H	1.914334	1.186014	-1.827033
H	3.192814	1.942029	-0.834656
C	1.605858	4.017035	0.040653
H	1.560233	4.818714	-0.703615
H	2.621536	3.959111	0.440173
H	0.919505	4.230920	0.858451
C	-3.325541	1.985225	1.293782
H	-4.171856	2.438074	0.766776
H	-3.476218	2.091906	2.372010
H	-3.254565	0.930164	1.040043
C	-1.910347	4.019501	1.447986
H	-1.216234	4.575494	0.818996
H	-1.544587	3.992683	2.479628
H	-2.878078	4.526219	1.425984
C	-0.256583	-1.366498	-0.223539
H	-0.244909	-2.279271	-0.839064
C	-1.260199	-1.574141	0.894816
C	-3.204501	-1.938073	2.901776
C	-1.262224	-0.777017	2.046028
C	-2.248559	-2.559091	0.769902
C	-3.214089	-2.739524	1.758577
C	-2.221641	-0.959487	3.043292
H	-0.509733	-0.002100	2.171341
H	-2.261605	-3.186653	-0.118679
H	-3.970699	-3.509682	1.638462
H	-2.202393	-0.330539	3.929149
H	-3.952099	-2.080062	3.676626
C	2.240914	-1.192769	-0.525855
O	2.179799	-1.364526	-1.819641
C	3.623664	-1.067249	0.051965
C	6.246953	-0.775534	1.032809
C	4.670466	-0.687524	-0.798194
C	3.917464	-1.320120	1.399736
C	5.215159	-1.172048	1.886214
C	5.969402	-0.536715	-0.313437
H	4.443674	-0.511436	-1.845263
H	3.132518	-1.655452	2.071224
H	5.424097	-1.379416	2.931969

H	6.766239	-0.235825	-0.987995
H	7.258556	-0.664806	1.412362
C	1.141273	-1.087854	0.281320
H	1.273908	-0.887393	1.337647
C	-2.174928	-0.599904	-1.719134
C	-4.359100	-0.629486	-1.527150
C	-4.065943	-1.386374	-2.616494
C	-2.634894	-1.364414	-2.746239
H	-5.279285	-0.341200	-1.040665
H	-4.777052	-1.891682	-3.254549
H	-2.025671	-1.847023	-3.496247
O	-3.214422	-0.141148	-0.977760
C	-0.708500	1.071620	-0.615242
C	-0.771765	-0.286432	-1.268383
O	0.038373	-0.295961	-2.400309
H	0.944596	-0.800206	-2.202566

 SCF energy: -1380.326686640
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.496450
 Enthalpy correction: 0.527492
 Free energy correction: 0.434042

3-BAC-INT1d

C	0.154217	2.239208	-0.904650
C	1.249065	1.639766	-1.551157
N	-0.472575	3.320766	-0.497248
N	2.397248	1.706623	-2.178404
C	3.064123	2.969652	-2.467209
H	2.603590	3.772058	-1.892274
H	3.005856	3.196450	-3.536416
H	4.114972	2.885657	-2.177140
C	3.077408	0.481888	-2.597203
H	3.258980	0.521778	-3.675710
H	2.450912	-0.379254	-2.358900
H	4.034934	0.400053	-2.073160
C	-0.022348	4.655839	-0.876637
H	0.626668	4.594265	-1.749166
H	0.508816	5.132381	-0.046386
H	-0.896917	5.258959	-1.134017
C	-1.654482	3.251275	0.360130
H	-1.757781	2.248251	0.775604
H	-2.550817	3.514177	-0.211586
H	-1.532158	3.963171	1.181009
C	-1.629626	-0.748049	-0.583853
C	-4.384603	-1.291122	-0.527211
C	-2.557334	0.233612	-0.932611
C	-2.101310	-2.027608	-0.254547
C	-3.461228	-2.296947	-0.216800
C	-3.927220	-0.027792	-0.899731
H	-2.227033	1.215288	-1.253491
H	-1.393048	-2.820107	-0.032028
H	-3.821646	-3.285811	0.048797
H	-4.633906	0.749528	-1.170265
C	2.833456	-1.642568	0.186479
O	2.371925	-2.571586	-0.606996
C	4.328100	-1.603814	0.350565
C	7.137189	-1.559253	0.538439
C	5.124236	-2.168541	-0.654462
C	4.963259	-1.034063	1.463673
C	6.353869	-1.009116	1.555198
C	6.515774	-2.142425	-0.566340
H	4.629716	-2.625730	-1.506074
H	4.368721	-0.625645	2.275765
H	6.827340	-0.569921	2.428837
H	7.115469	-2.580436	-1.359454
H	8.220618	-1.542740	0.613126
C	-5.836324	-1.619438	-0.466206

O	-6.276629	-2.709390	-0.161356
O	-6.617658	-0.580703	-0.781234
C	-8.029313	-0.825756	-0.740307
H	-8.332990	-1.119438	0.266726
H	-8.297964	-1.611332	-1.449636
H	-8.498491	0.116156	-1.019914
C	0.536696	-0.786188	0.826161
C	2.050031	-0.711469	0.810950
H	2.529842	0.054881	1.405598
H	0.238882	-1.819836	1.054980
C	-0.072004	0.118604	1.888824
C	-1.240937	1.776964	3.853581
C	-1.225979	-0.278208	2.578195
C	0.483449	1.366078	2.207783
C	-0.088335	2.183401	3.182833
C	-1.809529	0.540842	3.544972
H	-1.669171	-1.246349	2.360125
H	1.377588	1.710973	1.695931
H	0.368407	3.141995	3.413598
H	-2.702201	0.205255	4.064864
H	-1.687667	2.411975	4.612917
C	0.259851	0.871347	-0.988583
C	-0.113729	-0.534042	-0.604057
O	0.418737	-1.415101	-1.547027
H	1.218241	-1.976593	-1.147096

SCF energy: -1610.346707390

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.570359

Enthalpy correction: 0.606498

Free energy correction: 0.501411

3-BAC-INT2a

C	1.122731	1.516971	-1.460048
C	-0.091662	2.138490	-1.134729
N	2.323343	1.517577	-1.998387
N	-0.881659	3.191241	-1.175041
C	3.051318	0.252912	-2.120781
H	3.112803	-0.028702	-3.178531
H	2.508498	-0.514154	-1.558231
H	4.064309	0.377327	-1.726709
C	2.865143	2.673455	-2.699343
H	3.946282	2.695967	-2.543357
H	2.436438	3.590437	-2.295483
H	2.663003	2.609804	-3.774481
C	-2.217439	3.161026	-0.587251
H	-2.973858	3.106928	-1.378362
H	-2.371106	4.076630	-0.009884
H	-2.313307	2.299489	0.074361
C	-0.537868	4.390525	-1.927458
H	-0.468966	5.248621	-1.251946
H	-1.314853	4.585848	-2.673218
H	0.413261	4.247224	-2.437085
O	0.857217	-1.393406	-0.463701
C	-0.102981	-0.307237	1.453808
H	-0.479300	-1.250046	1.866062
C	-0.976929	0.810275	1.971986
C	-2.651386	2.865941	2.941327
C	-0.474170	2.095849	2.220366
C	-2.338740	0.579127	2.216680
C	-3.169360	1.593996	2.691999
C	-1.299116	3.111986	2.704048
H	0.578247	2.306616	2.047239
H	-2.747753	-0.413110	2.038516
H	-4.219593	1.387029	2.877129
H	-0.882416	4.097004	2.896266
H	-3.294368	3.655087	3.320046
C	2.073698	-1.518615	1.662404
O	1.650309	-2.540705	2.183695
C	3.409786	-1.532507	0.976188
C	5.919382	-1.648435	-0.251807
C	3.747670	-2.623682	0.170136
C	4.334787	-0.503483	1.169228
C	5.593894	-0.569193	0.568035
C	4.990338	-2.674037	-0.454708
H	3.013529	-3.409787	0.021452
H	4.084332	0.345280	1.800494

H	6.315005	0.225586	0.735804
H	5.239381	-3.512665	-1.098478
H	6.892641	-1.693587	-0.731838
C	1.366492	-0.191124	1.862332
H	1.438934	0.060530	2.928802
H	1.867824	0.598967	1.293356
C	-1.524147	-1.034921	-0.533042
C	-4.054677	-2.123663	-1.151675
C	-2.457814	-0.312952	-1.281605
C	-1.878993	-2.324595	-0.130268
C	-3.125894	-2.875710	-0.422314
C	-3.709617	-0.842930	-1.588674
H	-2.220883	0.680752	-1.649343
H	-1.151956	-2.916313	0.420564
H	-3.357759	-3.880027	-0.086366
H	-4.429389	-0.275069	-2.171209
O	-5.300596	-2.560870	-1.487021
C	-5.679851	-3.858676	-1.055935
H	-5.024930	-4.625521	-1.484625
H	-6.697771	-4.009499	-1.415592
H	-5.665104	-3.932555	0.037441
C	-0.121913	-0.534632	-0.127918
C	0.152584	0.829842	-0.771414

SCF energy: -1497.014788480

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.559656

Enthalpy correction: 0.594436

Free energy correction: 0.492892

3-BAC-INT2a'

C	1.053114	0.196272	1.696776
C	0.538006	1.186180	0.852169
N	0.559432	2.396048	0.332597
C	-0.310952	2.731896	-0.788821
H	-0.945751	3.582980	-0.523824
H	-0.939077	1.875131	-1.036142
H	0.299096	2.998417	-1.658795
C	1.561492	3.385505	0.699253
H	1.076533	4.358101	0.818334
H	2.325412	3.460810	-0.083223
H	2.031239	3.105397	1.640853
N	1.920050	-0.256789	2.574770
C	3.065793	0.518887	3.023254
H	2.907509	1.574548	2.807360
H	3.975701	0.176007	2.516780
H	3.187632	0.387833	4.101775
C	1.880647	-1.668965	2.947711
H	1.001485	-2.129265	2.487561
H	1.827548	-1.754819	4.037321
H	2.791403	-2.167038	2.595956
C	-0.016624	-0.071192	0.879562
O	-0.864408	-2.268367	1.107896
C	-2.310473	-0.649052	0.069829
C	-4.994436	0.112087	-0.350236
C	-3.188751	-1.460852	-0.668728
C	-2.814629	0.536987	0.594720
C	-4.145743	0.929869	0.393171
C	-4.506453	-1.091604	-0.881970
H	-2.820826	-2.399039	-1.077839
H	-2.176533	1.190368	1.185342
H	-4.496313	1.861124	0.823144
H	-5.180557	-1.720548	-1.456149
O	-6.300774	0.392733	-0.610902
C	-6.832463	1.595665	-0.079301
H	-7.876081	1.628218	-0.392254
H	-6.305487	2.470615	-0.476970
H	-6.779796	1.601359	1.015345
H	1.988640	-2.769730	-0.024519
C	2.236074	-1.858876	-0.563630
C	2.864016	0.479396	-1.953578
C	1.220477	-1.183746	-1.256398
C	3.536228	-1.373144	-0.546546
C	3.854904	-0.191510	-1.232120
C	1.559640	-0.028927	-1.957316

H	4.324306	-1.891342	-0.006936
H	0.789707	0.503435	-2.513156
H	3.088903	1.380645	-2.513169
O	5.151608	0.215599	-1.146968
C	5.516209	1.400922	-1.836329
H	5.352849	1.297400	-2.914859
H	6.578823	1.547566	-1.642755
H	4.955261	2.264947	-1.461237
C	-0.887074	-1.162480	0.315557
C	-0.218233	-1.626295	-1.125612
H	-0.806850	-1.180057	-1.939083
O	-0.350797	-3.010456	-1.095802
H	-0.580801	-3.106071	-0.082728

 SCF energy: -1303.134926120
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.477009
 Enthalpy correction: 0.507277
 Free energy correction: 0.416329

3-BAC-INT2b

C	1.130197	2.321593	-0.380153
C	-0.142454	2.590588	0.140622
N	2.249267	2.667515	-0.975546
N	-1.128138	3.417852	0.424584
C	3.238230	1.633826	-1.275271
H	3.510766	1.691128	-2.333993
H	2.795872	0.654623	-1.063773
H	4.136420	1.794129	-0.669069
C	2.582022	4.039325	-1.325314
H	3.486781	4.349376	-0.792414
H	1.759416	4.699785	-1.055299
H	2.762641	4.110774	-2.402144
C	-2.408063	2.895913	0.893373
H	-3.169905	3.021305	0.116194
H	-2.716783	3.439772	1.790578
H	-2.307725	1.834843	1.125837
C	-1.084808	4.832191	0.081112
H	-0.054547	5.136071	-0.098377
H	-1.486245	5.413375	0.915418
H	-1.687114	5.028580	-0.812525
O	1.003418	-0.821789	-0.656086
C	0.614283	-0.604779	1.722590
H	0.220665	-1.613356	1.900577
C	2.603516	-1.943331	0.988138
O	2.112202	-3.040619	1.208826
C	3.772443	-1.836783	0.052048
C	5.958292	-1.749940	-1.690276
C	3.824910	-2.689645	-1.055652
C	4.825144	-0.949685	0.289066
C	5.921128	-0.913820	-0.575321
C	4.905406	-2.637620	-1.930922
H	2.998703	-3.372762	-1.228424
H	4.799853	-0.290008	1.152647
H	6.742004	-0.230078	-0.378950
H	4.929806	-3.286849	-2.801210
H	6.804843	-1.713178	-2.369748
C	2.140154	-0.720390	1.755782
H	2.485174	-0.840228	2.791998
H	2.593776	0.192344	1.352718
C	-1.289698	-0.497489	-0.017013
C	-3.980325	-0.945269	-0.714742
C	-1.773896	-0.155600	-1.289494
C	-2.176643	-1.082097	0.891656
C	-3.510862	-1.308304	0.548166

C	-3.099049	-0.367462	-1.638266
H	-1.083681	0.273876	-2.011328
H	-1.845885	-1.367930	1.885097
H	-4.184843	-1.763648	1.266336
H	-3.466336	-0.094469	-2.622943
C	-5.395706	-1.153140	-1.122826
O	-5.848993	-0.836454	-2.205167
O	-6.135540	-1.728951	-0.167680
C	-7.510392	-1.961573	-0.496859
H	-8.013961	-1.016790	-0.712975
H	-7.946846	-2.432522	0.382532
H	-7.586017	-2.624678	-1.361240
C	0.086720	0.339144	2.812698
H	-0.911712	0.702501	2.537197
H	0.730329	1.228619	2.863676
C	0.009204	-0.320735	4.188529
H	-0.684808	-1.168696	4.171880
H	-0.339271	0.384113	4.950005
H	0.985752	-0.700146	4.507561
C	0.213498	-0.224360	0.257020
C	0.354460	1.306954	0.128266

SCF energy: -1457.950110230

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.545660

Enthalpy correction: 0.580734

Free energy correction: 0.477769

3-BAC-INT2b'

C	1.595240	-2.932703	0.609007
C	1.544680	-1.633798	1.137819
N	2.003673	-0.738896	1.985668
C	1.509438	0.634149	1.991993
H	0.924002	0.820756	1.091522
H	2.363032	1.317936	2.011722
H	0.891835	0.808062	2.879836
C	3.015064	-1.065374	2.983829
H	2.695299	-0.671869	3.952746
H	3.975003	-0.613183	2.714231
H	3.123311	-2.145731	3.063260
N	2.118566	-4.135598	0.550572
C	3.221359	-4.556847	1.404418
H	3.786155	-3.688367	1.741765
H	3.885503	-5.198944	0.820712
H	2.851186	-5.120080	2.267805
C	1.531731	-5.140907	-0.334188
H	0.688298	-4.688856	-0.863021
H	1.191697	-5.994131	0.262138
H	2.288272	-5.483990	-1.046756
C	0.686836	-2.020632	0.128419
C	-1.618828	-1.141406	-0.425028
C	-3.974953	0.170592	0.365830
C	-2.744999	-1.122533	-1.260087
C	-1.702810	-0.515691	0.821593
C	-2.868894	0.138194	1.215217
C	-3.910793	-0.471933	-0.877669
H	-2.694313	-1.640051	-2.213197
H	-0.863686	-0.540344	1.508329
H	-2.928828	0.622711	2.184951
H	-4.772398	-0.462925	-1.536926
H	-0.775172	1.509274	-1.665647
C	0.292806	1.486127	-1.461004
C	3.032416	1.430717	-0.964516
C	1.007314	0.297551	-1.660793
C	0.934774	2.636939	-1.013314
C	2.310085	2.610730	-0.759474
C	2.386815	0.285280	-1.415971
H	0.371879	3.551902	-0.862500
H	2.946437	-0.627532	-1.595900
H	4.100746	1.423661	-0.769834
C	3.040966	3.803296	-0.250800
O	4.218778	3.805330	0.049338
O	2.262993	4.886086	-0.146946

C	2.902683	6.072201	0.341112
H	3.716632	6.364819	-0.325541
H	3.292787	5.905590	1.347447
H	2.128608	6.837784	0.355247
C	-5.197769	0.883848	0.826542
O	-5.290521	1.465277	1.889621
O	-6.199549	0.821834	-0.057285
C	-7.411489	1.485701	0.322403
H	-7.809583	1.050045	1.241220
H	-8.102985	1.328323	-0.503774
H	-7.229209	2.552374	0.469463
C	0.287332	-0.939081	-2.113486
H	-0.563514	-0.641954	-2.745995
C	-0.370960	-1.850135	-0.958284
O	-0.624854	-3.046866	-1.531456
O	1.135861	-1.812758	-2.806073
H	0.653409	-2.670743	-2.635982

 SCF energy: -1529.784765140
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.498782
 Enthalpy correction: 0.533080
 Free energy correction: 0.431493

3-BAC-INT2c

C	-0.318937	1.967461	0.579701
C	1.058932	1.957234	0.304825
N	-1.475862	2.569972	0.751768
N	2.172295	2.596386	0.012492
C	-2.608260	1.797267	1.267274
H	-2.841164	2.132801	2.284604
H	-2.331184	0.738017	1.278571
H	-3.481661	1.963409	0.629450
C	-1.630249	4.016935	0.707759
H	-1.604500	4.439173	1.718489
H	-2.595443	4.250261	0.251387
H	-0.841307	4.462411	0.103700
C	3.449175	1.889692	-0.037834
H	4.021769	2.090942	0.875002
H	4.015331	2.245930	-0.902227
H	3.274213	0.818463	-0.127178
C	2.241749	4.050806	-0.023510
H	1.237124	4.468738	-0.040776
H	2.776902	4.362257	-0.924592
H	2.776183	4.425081	0.856390
O	-1.015146	-0.996168	1.257116
C	0.419312	-1.444171	-0.619477
H	0.431575	-2.509977	-0.363218
C	1.706661	-1.112903	-1.337439
C	4.145082	-0.526733	-2.629775
C	1.776555	-0.130719	-2.335326
C	2.885973	-1.791847	-0.998195
C	4.093374	-1.501603	-1.631481
C	2.981087	0.156987	-2.979288
H	0.879926	0.411304	-2.625756
H	2.851109	-2.559872	-0.227211
H	4.991982	-2.044655	-1.352443
H	3.007494	0.916401	-3.756029
H	5.082510	-0.305855	-3.131833
C	-2.036870	-1.901684	-0.853923
O	-2.009734	-3.106969	-0.659499
C	-3.320629	-1.143931	-0.671115
C	-5.762600	0.177431	-0.339745
C	-4.158453	-1.473992	0.398334
C	-3.712609	-0.153378	-1.575766
C	-4.939501	0.494892	-1.419069
C	-5.366456	-0.804788	0.573424
H	-3.836202	-2.239532	1.097693
H	-3.073100	0.103708	-2.416113

H	-5.247139	1.250392	-2.136169
H	-6.003169	-1.048842	1.418804
H	-6.710313	0.691455	-0.208025
C	-0.840911	-1.177458	-1.444066
H	-0.705312	-1.555655	-2.465907
H	-1.037486	-0.102232	-1.506866
C	1.315662	-1.176953	1.730341
C	3.329065	-1.137902	2.615470
C	2.704208	-2.221964	3.145565
C	1.386589	-2.244847	2.572097
H	4.307413	-0.699280	2.746718
H	3.124013	-2.914789	3.861466
H	0.592521	-2.955142	2.751268
O	2.491743	-0.491948	1.758886
C	0.381180	0.786380	0.565850
C	0.208865	-0.723334	0.786862

SCF energy: -1380.317249350

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.497048

Enthalpy correction: 0.528252

Free energy correction: 0.435209

3-BAC-INT2d

C	0.466389	2.100110	-1.250463
C	1.544166	1.282683	-1.623851
N	-0.175776	3.246509	-1.326905
N	2.667078	1.061938	-2.272733
C	3.272646	2.059373	-3.145307
H	3.072282	3.061255	-2.765929
H	2.896628	1.965491	-4.170253
H	4.353164	1.899528	-3.149204
C	3.197948	-0.301805	-2.337255
H	3.099998	-0.680417	-3.361348
H	2.623597	-0.929218	-1.647747
H	4.256416	-0.292809	-2.060859
C	0.246090	4.317006	-2.221050
H	1.094483	3.989483	-2.819341
H	0.523831	5.201975	-1.640308
H	-0.581045	4.575217	-2.889486
C	-1.430713	3.461576	-0.612707
H	-1.570440	2.679886	0.134881
H	-2.268704	3.454586	-1.318657
H	-1.393520	4.433507	-0.113770
O	1.011088	-1.454339	-0.310806
C	-1.288102	-0.791731	-0.179501
C	-3.964887	-1.611335	-0.448029
C	-2.199255	-0.027942	-0.910819
C	-1.733109	-1.993250	0.392725
C	-3.053439	-2.398239	0.269506
C	-3.529578	-0.428686	-1.045896
H	-1.886093	0.890661	-1.395793
H	-1.017645	-2.610369	0.929138
H	-3.394148	-3.325195	0.720697
H	-4.223827	0.178507	-1.617402
C	2.428144	-1.552327	1.690488
O	1.927637	-2.461908	2.335898
C	3.677596	-1.801381	0.894957
C	6.016692	-2.351628	-0.535227
C	3.802913	-3.000667	0.187411
C	4.729803	-0.882129	0.888148
C	5.903981	-1.164302	0.186370
C	4.960091	-3.267731	-0.538427
H	2.973147	-3.701021	0.195469
H	4.645696	0.049173	1.442407
H	6.725622	-0.453969	0.199802
H	5.043227	-4.190538	-1.105168
H	6.923506	-2.565762	-1.093413

C	-5.372554	-2.080258	-0.556908
O	-5.793317	-3.103965	-0.055631
O	-6.145187	-1.252112	-1.271035
C	-7.514045	-1.648248	-1.419437
H	-7.996205	-1.721484	-0.442351
H	-7.576609	-2.610046	-1.932921
H	-7.982347	-0.867457	-2.016672
C	0.412695	-0.076771	1.572032
C	1.919992	-0.128450	1.824104
H	2.137250	0.201887	2.848515
H	2.452682	0.535013	1.134874
H	-0.034249	-0.917076	2.114625
C	-0.251139	1.193657	2.048895
C	-1.537299	3.537269	2.953549
C	-1.597893	1.174266	2.440557
C	0.435721	2.414643	2.116365
C	-0.197151	3.573074	2.568420
C	-2.237275	2.331771	2.884447
H	-2.146567	0.235361	2.405771
H	1.482573	2.462846	1.826874
H	0.360118	4.504467	2.620582
H	-3.279624	2.287958	3.187090
H	-2.030342	4.437576	3.308331
C	0.572001	0.808079	-0.777144
C	0.198951	-0.439887	0.030982

SCF energy: -1610.339055100

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.570758

Enthalpy correction: 0.607225

Free energy correction: 0.501986

3-ENa

H	3.580347	-1.985824	-0.573944
C	3.653664	-0.934133	-0.314900
C	3.802152	1.765018	0.370678
C	2.483988	-0.234035	0.008910
C	4.884691	-0.286802	-0.309719
C	4.960399	1.064943	0.034995
C	2.565441	1.121294	0.350994
H	5.785470	-0.833020	-0.572477
H	5.921484	1.570406	0.043139
H	1.675420	1.677981	0.626113
H	3.859690	2.812890	0.648465
C	1.185897	-0.983971	0.001767
O	1.188248	-2.208559	0.050673
C	-0.078218	-0.212293	-0.082572
H	-0.019918	0.850204	-0.291711
C	-1.256998	-0.836393	0.082322
H	-1.231451	-1.905609	0.292022
C	-2.593855	-0.235499	0.016277
C	-5.200346	0.803948	-0.079782
C	-2.810269	1.124058	-0.266494
C	-3.704751	-1.060668	0.247207
C	-4.999045	-0.546692	0.200241
C	-4.101689	1.636554	-0.313429
H	-1.968883	1.784821	-0.452233
H	-3.544902	-2.113599	0.464930
H	-5.847252	-1.199562	0.382052
H	-4.255297	2.688718	-0.533255
H	-6.207058	1.209100	-0.117458

SCF energy: -653.811241270

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.226437

Enthalpy correction: 0.240491

Free energy correction: 0.184233

3-ENb

H	1.949387	2.170404	0.345680
C	2.215411	1.124611	0.226876
C	2.860503	-1.568540	-0.100690
C	1.203649	0.197019	-0.054005
C	3.535686	0.707188	0.357342
C	3.860123	-0.641649	0.192283
C	1.534126	-1.153862	-0.216382
H	4.312871	1.429951	0.586014
H	4.891189	-0.968234	0.290352
H	0.769691	-1.885712	-0.456461
H	3.111605	-2.615557	-0.239503
C	-0.200791	0.703035	-0.197883
O	-0.399722	1.892770	-0.411979
C	-1.323274	-0.259626	-0.058642
H	-1.113485	-1.260623	0.307638
C	-2.577418	0.098754	-0.364953
H	-2.747763	1.114166	-0.727063
C	-3.778788	-0.781321	-0.233748
H	-4.223353	-0.914414	-1.228540
H	-3.480288	-1.770637	0.128185
C	-4.827698	-0.162709	0.698054
H	-5.140025	0.821864	0.335626
H	-4.426942	-0.040497	1.708879
H	-5.714278	-0.800273	0.755516

SCF energy: -501.425730768

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.201312

Enthalpy correction: 0.213702

Free energy correction: 0.162367

3-NHC

H	-4.335371	1.474411	1.637281
C	-4.233087	0.487110	1.185773
C	-5.097133	0.305299	-0.089127
C	-4.297904	-0.643415	-1.008602
C	-2.863025	0.236872	0.644828
H	-4.468847	-0.267201	1.943417
H	-5.214514	1.272098	-0.585721
H	-6.088057	-0.090347	0.135396
H	-4.537508	-1.695100	-0.830563
H	-4.411413	-0.418070	-2.068818
N	-2.921980	-0.386138	-0.574798
N	-1.633226	0.427146	1.007145
C	-1.689309	-0.641093	-1.071042
N	-0.937914	-0.125754	-0.061872
C	0.471346	-0.065424	-0.039162
C	3.259595	0.078922	0.004199
C	1.241597	-1.218459	0.078034
C	1.124846	1.161201	-0.126473
C	2.508238	1.241388	-0.100362
C	2.627330	-1.152844	0.092507
F	0.416249	2.281787	-0.251584
F	3.118352	2.422626	-0.188290
F	4.587552	0.146396	0.022101
F	3.352320	-2.265283	0.204891
F	0.658038	-2.409960	0.185355

SCF energy: -1085.814899420

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.165376

Enthalpy correction: 0.181433

Free energy correction: 0.121782

3-NHC-ET1a

H	3.764344	-4.233759	-1.344772
C	3.857762	-3.482600	-2.133460
C	2.468082	-2.876521	-2.431616
C	3.730991	-1.347823	-1.132124
C	4.749228	-2.318243	-1.632178
H	4.273392	-3.966161	-3.017667
H	1.640011	-3.533338	-2.170705
H	2.358007	-2.553922	-3.469273
H	5.447972	-2.618296	-0.850214
H	5.316457	-1.856842	-2.446221
N	3.729431	-0.268289	-0.418380
N	2.386865	0.101900	-0.400750
N	2.479057	-1.688465	-1.565550
C	1.596485	-0.771406	-1.102857
C	2.066086	1.417803	-0.013226
C	1.327569	3.990856	0.764566
C	1.623398	2.346786	-0.953669
C	2.171518	1.813584	1.315894
C	1.809389	3.093803	1.707289
C	1.231784	3.618605	-0.570421
F	1.550031	2.005121	-2.238172
F	2.589852	0.949870	2.236347
F	1.901439	3.458061	2.985507
F	0.963253	5.212737	1.138921
F	0.783709	4.489882	-1.472649
O	-0.161823	-1.544625	-2.381434
H	-1.075470	-1.928343	-2.183173
C	-1.609005	-2.174907	0.614895
C	-0.269457	-2.384927	0.212930
H	-0.123802	-3.046263	-0.641252
C	0.181345	-0.853852	-1.233674
H	-1.832970	-1.908433	1.640968
C	0.809140	-2.489907	1.222949
C	2.922791	-2.735989	3.073527
C	1.908966	-3.323790	0.962807
C	0.778804	-1.802864	2.447519
C	1.824257	-1.923578	3.359509
C	2.956142	-3.446397	1.873394
H	1.922368	-3.901709	0.042579
H	-0.070047	-1.173744	2.699544
H	1.783076	-1.375771	4.296420
H	3.793864	-4.100824	1.648361
H	3.738289	-2.823284	3.784978
C	-2.655217	-2.224277	-0.324843

O	-2.468281	-2.320246	-1.579325
C	-4.076815	-2.119928	0.145163
C	-6.758506	-1.870917	0.933485
C	-5.048360	-1.679325	-0.762379
C	-4.466922	-2.443773	1.451708
C	-5.799147	-2.321301	1.842024
C	-6.379168	-1.550421	-0.370937
H	-4.739894	-1.433839	-1.773796
H	-3.733345	-2.812389	2.162488
H	-6.089758	-2.583811	2.855027
H	-7.120678	-1.198736	-1.082413
H	-7.796010	-1.774271	1.239795
C	-0.677110	0.311610	-0.890278
C	-2.255249	2.569404	-0.304922
C	-1.385285	0.974352	-1.894894
C	-0.815867	0.776278	0.427045
C	-1.580337	1.895485	0.721228
C	-2.165871	2.098525	-1.619015
H	-1.312049	0.616251	-2.917498
H	-0.290678	0.268752	1.229560
H	-1.672127	2.260181	1.740268
H	-2.687609	2.595361	-2.428529
O	-2.971833	3.660855	0.068889
C	-3.647852	4.386197	-0.948182
H	-2.940893	4.774787	-1.689909
H	-4.141139	5.217902	-0.445402
H	-4.399228	3.762344	-1.444564

 SCF energy: -2199.587474100
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -396 cm-1
 Zero-point correction: 0.541082
 Enthalpy correction: 0.579605
 Free energy correction: 0.469575

3-NHC-ET1a'

H	-4.853741	-0.988340	1.359611
C	-4.180204	-1.141025	2.205802
C	-2.968500	-1.980346	1.742760
C	-2.311467	0.288327	1.963310
C	-3.624212	0.229511	2.672835
H	-4.729696	-1.649644	2.998195
H	-3.169476	-2.585220	0.860063
H	-2.560095	-2.613081	2.533745
H	-4.270571	1.066895	2.405058
H	-3.450776	0.257384	3.752706
N	-1.388183	1.172760	1.754307
N	-0.423472	0.462240	1.048979
N	-1.988960	-0.929298	1.432131
C	-0.779508	-0.839723	0.837752
C	0.856147	1.037071	0.910802
C	3.404207	2.122565	0.607839
C	1.938864	0.519420	1.619301
C	1.064102	2.130840	0.077473
C	2.330597	2.675034	-0.076133
C	3.212043	1.039849	1.456636
F	1.756415	-0.501905	2.452376
F	0.049613	2.652986	-0.607282
F	2.522525	3.715805	-0.885060
F	4.621385	2.632310	0.451551
F	4.244919	0.523553	2.118383
C	1.252804	-1.752460	-0.375348
C	3.986130	-1.522670	-1.035740
C	2.213213	-2.595315	0.208654
C	1.695356	-0.824079	-1.321142
C	3.046599	-0.691644	-1.651193
C	3.558366	-2.484656	-0.110032
H	1.889114	-3.335197	0.933988
H	0.984835	-0.164985	-1.811406
H	3.343536	0.048066	-2.386003
H	4.298610	-3.130243	0.353018
O	5.322225	-1.476217	-1.275561
C	5.794185	-0.499836	-2.192240
H	5.372529	-0.659002	-3.190755
H	6.876367	-0.622520	-2.231137
H	5.554255	0.512853	-1.847707
H	-0.964007	0.766439	-1.914635
C	-2.003463	0.507971	-1.729467
C	-4.680061	-0.129364	-1.282404
C	-2.373120	-0.840477	-1.603637

C	-2.937943	1.523439	-1.608371
C	-4.285539	1.208505	-1.374866
C	-3.718081	-1.137521	-1.392231
H	-2.649851	2.567378	-1.689538
H	-4.016708	-2.179791	-1.319931
H	-5.719110	-0.397309	-1.127383
O	-5.130890	2.265753	-1.262428
C	-6.499485	1.993495	-0.999513
H	-6.951785	1.417635	-1.814280
H	-6.989669	2.964011	-0.925268
H	-6.618382	1.450990	-0.054336
O	-1.732490	-3.154025	-1.613074
C	-0.178658	-1.874701	0.047359
C	-1.352135	-1.931887	-1.685242
H	-0.497367	-1.683520	-2.332802
O	-0.547086	-3.120312	0.505717
H	-1.082930	-3.490967	-0.283848

 SCF energy: -2005.718773620
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -290 cm-1
 Zero-point correction: 0.458007
 Enthalpy correction: 0.492343
 Free energy correction: 0.392612

3-NHC-ET1b

H	4.595210	-4.131310	0.191609
C	4.788032	-3.592068	-0.740054
C	3.441343	-3.199488	-1.382585
C	4.356037	-1.333938	-0.243685
C	5.512747	-2.261813	-0.420765
H	5.371852	-4.234945	-1.399002
H	2.630100	-3.882289	-1.141429
H	3.506087	-3.079921	-2.466665
H	6.144851	-2.312748	0.465988
H	6.120412	-1.918032	-1.263972
N	4.153046	-0.160500	0.263096
N	2.797448	0.057841	0.029643
N	3.216810	-1.878309	-0.773127
C	2.196475	-1.000237	-0.602592
C	2.284997	1.356393	0.204391
C	1.151374	3.875910	0.560404
C	1.886717	2.117602	-0.892661
C	2.132337	1.890276	1.479631
C	1.573911	3.145713	1.663186
C	1.303206	3.362220	-0.721458
F	2.034333	1.631492	-2.122607
F	2.479568	1.170050	2.543995
F	1.416879	3.642248	2.889083
F	0.602041	5.073400	0.731147
F	0.902930	4.073199	-1.773101
O	0.728449	-2.134084	-1.976611
H	-0.130555	-2.630791	-1.825503
C	-1.023850	-2.579838	0.896545
C	0.365958	-2.631613	0.703086
H	0.730186	-3.375152	-0.006897
C	0.835761	-1.263212	-0.902703
H	-1.413743	-2.169990	1.823621
C	-1.925665	-2.926408	-0.136057
O	-1.561782	-3.155015	-1.327354
C	-3.396047	-2.983034	0.156599
C	-6.160921	-3.057153	0.613885
C	-4.296311	-2.794678	-0.899329
C	-3.895907	-3.216987	1.444317
C	-5.270627	-3.256566	1.670300
C	-5.670277	-2.825675	-0.672339
H	-3.901394	-2.615900	-1.894634
H	-3.210755	-3.388876	2.269252
H	-5.647409	-3.447975	2.670718
H	-6.358852	-2.667872	-1.497244

H	-7.231894	-3.085051	0.792150
C	-0.179043	-0.185478	-0.824357
C	-2.068919	1.887200	-0.713976
C	-0.843058	0.235791	-1.985643
C	-0.527179	0.404082	0.401150
C	-1.447092	1.444385	0.458112
C	-1.771932	1.267920	-1.933078
H	-0.604681	-0.238436	-2.932450
H	-0.056340	0.055808	1.316403
H	-1.690451	1.904110	1.410433
H	-2.265767	1.612154	-2.836405
C	-3.045430	3.009673	-0.709715
O	-3.646297	3.397443	-1.691853
O	-3.191937	3.565276	0.499061
C	-4.115775	4.657980	0.576505
H	-5.116239	4.329623	0.286831
H	-3.792701	5.473242	-0.074442
H	-4.106503	4.976424	1.617603
C	1.255459	-2.412920	1.905018
H	2.277051	-2.156319	1.607161
H	0.871073	-1.579690	2.505121
C	1.314464	-3.679269	2.770757
H	1.992124	-3.533590	3.617417
H	1.678030	-4.531558	2.186425
H	0.325239	-3.935242	3.160691

SCF energy: -2160.521668310
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -415 cm-1
 Zero-point correction: 0.525352
 Enthalpy correction: 0.564689
 Free energy correction: 0.450679

3-NHC-ET1b'

H	-4.772695	-0.110284	1.855129
C	-4.018743	0.273817	2.545874
C	-2.792107	-0.665028	2.531250
C	-2.267490	1.318292	1.342909
C	-3.531476	1.662807	2.057982
H	-4.459182	0.323942	3.541824
H	-3.020638	-1.675917	2.202378
H	-2.274265	-0.701836	3.492637
H	-4.248466	2.159917	1.401855
H	-3.301801	2.335449	2.889400
N	-1.394425	1.946752	0.624720
N	-0.429197	0.980665	0.366575
N	-1.916023	0.011911	1.559303
C	-0.729081	-0.221847	0.959253
C	0.801100	1.427499	-0.167897
C	3.304686	2.283083	-1.079410
C	1.536448	2.381822	0.536777
C	1.344081	0.923287	-1.344871
C	2.591191	1.332425	-1.794178
C	2.773084	2.814446	0.087959
F	1.079823	2.846031	1.697424
F	0.694032	0.001494	-2.049657
F	3.097259	0.821810	-2.914077
F	4.495803	2.682868	-1.508558
F	3.465231	3.712993	0.785210
C	-0.086798	-1.489782	0.821934
O	-0.555510	-2.437244	1.710495
H	-0.824617	-3.200698	1.099294
C	1.407394	-1.512288	0.642344
C	4.197596	-1.526232	0.328760
C	2.020300	-2.412114	-0.240484
C	2.222925	-0.669078	1.412446
C	3.604327	-0.658949	1.251101
C	3.402656	-2.415535	-0.398688
H	1.415437	-3.115859	-0.803362
H	1.768875	-0.003926	2.143984
H	4.218302	0.013173	1.841568
H	3.874868	-3.101190	-1.095195
C	5.670416	-1.539464	0.096221
O	6.234266	-2.307677	-0.655827
O	6.312845	-0.603341	0.801524
C	7.734811	-0.551963	0.623917
H	7.977247	-0.347176	-0.420912
H	8.188524	-1.497064	0.929650

H	8.080288	0.260200	1.261373
H	-3.361713	-3.164691	0.129732
C	-3.450506	-2.207763	-0.375749
C	-3.636791	0.238457	-1.700174
C	-2.314304	-1.658587	-0.980170
C	-4.668360	-1.537976	-0.417305
C	-4.759903	-0.300345	-1.064312
C	-2.425770	-0.442753	-1.667922
H	-5.543955	-1.965368	0.060531
H	-1.560688	-0.022739	-2.170323
H	-3.722383	1.191704	-2.212770
C	-1.001087	-2.370068	-0.850496
H	-0.240992	-2.040662	-1.570787
O	-0.999766	-3.574468	-0.427426
C	-6.025570	0.485446	-1.084722
O	-6.140922	1.579397	-1.600151
O	-7.031973	-0.135981	-0.461292
C	-8.282285	0.565212	-0.437315
H	-8.636834	0.740498	-1.455114
H	-8.171341	1.518492	0.083778
H	-8.971753	-0.084453	0.099307

 SCF energy: -2232.356933790
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -279 cm-1
 Zero-point correction: 0.479137
 Enthalpy correction: 0.517385
 Free energy correction: 0.407962

3-NHC-ET1c

H	-1.578792	5.647058	-2.030408
C	-1.862050	4.598964	-2.127825
C	-0.648783	3.665950	-1.918240
C	-2.562978	2.745712	-0.858663
C	-2.919063	4.178331	-1.077517
H	-2.264870	4.440238	-3.131121
H	0.086068	4.077188	-1.221443
H	-0.149811	3.379345	-2.841077
H	-2.791194	4.720763	-0.134485
H	-3.946712	4.308224	-1.417162
N	-3.117772	1.701162	-0.332382
N	-2.129826	0.726954	-0.440799
N	-1.294136	2.493302	-1.307328
C	-0.987189	1.206629	-1.020955
C	-2.490645	-0.623851	-0.283748
C	-3.053221	-3.331285	0.069401
C	-2.396511	-1.515138	-1.351166
C	-2.916448	-1.103226	0.950728
C	-3.198706	-2.448491	1.130608
C	-2.651078	-2.865845	-1.175537
F	-2.038118	-1.077843	-2.557480
F	-3.032317	-0.274642	1.982687
F	-3.594244	-2.899126	2.320258
F	-3.312556	-4.623428	0.241845
F	-2.537600	-3.712082	-2.196970
O	0.994294	1.194732	-2.220720
H	1.979991	1.213103	-1.962705
C	0.561514	-0.792920	-0.946493
C	1.313140	-1.693746	-1.644687
C	1.337909	-2.892387	-0.854435
C	0.615645	-2.625582	0.264913
H	1.785817	-1.518346	-2.600361
H	1.831353	-3.824333	-1.090849
H	0.352779	-3.200249	1.141158
O	0.153390	-1.345142	0.229662
C	2.494153	0.695183	0.689025
C	1.346846	1.496035	0.489243
H	1.470783	2.363297	-0.161336
C	0.303570	0.627869	-1.172434
H	2.572900	0.084088	1.580514
C	0.378714	1.698733	1.590126
C	-1.444137	2.161734	3.686575
C	-0.304772	2.920396	1.696487
C	0.128483	0.710585	2.556299

C	-0.767866	0.943693	3.595310
C	-1.208472	3.151076	2.732473
H	-0.099560	3.708966	0.976007
H	0.633948	-0.247404	2.489346
H	-0.948917	0.165982	4.331621
H	-1.720652	4.106716	2.799132
H	-2.147201	2.337631	4.495100
C	3.518831	0.629611	-0.274603
O	3.411876	1.106565	-1.449757
C	4.810951	-0.051653	0.066680
C	7.238811	-1.349751	0.604760
C	5.614460	-0.521459	-0.979953
C	5.243376	-0.230647	1.387587
C	6.449904	-0.875080	1.654017
C	6.818103	-1.170291	-0.713994
H	5.275938	-0.374531	-2.000814
H	4.647851	0.152672	2.210665
H	6.778247	-1.000444	2.681585
H	7.427940	-1.537136	-1.534473
H	8.178314	-1.852782	0.814246

 SCF energy: -2082.887717930
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -429 cm-1
 Zero-point correction: 0.476639
 Enthalpy correction: 0.512130
 Free energy correction: 0.408386

3-NHC-ET1d

H	5.469893	-2.473274	-0.986630
C	5.292310	-1.808249	-1.835990
C	3.795000	-1.848941	-2.211799
C	4.252394	0.138149	-1.002487
C	5.600961	-0.348534	-1.417811
H	5.915597	-2.138794	-2.666955
H	3.295870	-2.774428	-1.929880
H	3.615168	-1.651150	-3.270627
H	6.330031	-0.277079	-0.609735
H	5.955649	0.252607	-2.260658
N	3.770348	1.158651	-0.368301
N	2.398490	0.935465	-0.397103
N	3.272715	-0.717192	-1.428222
C	2.074465	-0.224262	-1.045521
C	1.544868	2.016093	-0.093742
C	-0.216790	4.088404	0.507372
C	0.816885	2.645170	-1.101899
C	1.404969	2.467338	1.214165
C	0.529871	3.499077	1.518409
C	-0.074651	3.663435	-0.807637
F	0.953629	2.245080	-2.363705
F	2.087293	1.885507	2.195135
F	0.390928	3.914966	2.775919
F	-1.064722	5.068904	0.797172
F	-0.783478	4.243275	-1.773334
O	0.870309	-1.718104	-2.324779
H	0.173281	-2.430084	-2.138055
C	-0.388996	-2.733254	0.654467
C	0.940767	-2.386913	0.305634
H	1.394625	-2.981482	-0.487626
C	0.826108	-0.903519	-1.208683
H	-0.756197	-2.547328	1.656815
C	1.907801	-2.000189	1.362656
C	3.819859	-1.294610	3.311759
C	3.264076	-2.327404	1.201312
C	1.526461	-1.335618	2.539360
C	2.472016	-0.985896	3.500433
C	4.212018	-1.978578	2.160922
H	3.568486	-2.889953	0.322411
H	0.482469	-1.094694	2.717224
H	2.154503	-0.464669	4.398821
H	5.254429	-2.246983	2.013188
H	4.554772	-1.015585	4.060622
C	-1.271447	-3.232401	-0.318501

O	-0.991872	-3.283177	-1.559614
C	-2.640385	-3.689189	0.089762
C	-5.239060	-4.498042	0.767667
C	-3.672682	-3.631370	-0.854871
C	-2.922467	-4.166095	1.376656
C	-4.213430	-4.570713	1.711825
C	-4.965212	-4.026849	-0.517384
H	-3.446172	-3.263745	-1.851028
H	-2.127876	-4.242258	2.113247
H	-4.417708	-4.948537	2.709373
H	-5.759528	-3.966303	-1.255684
H	-6.245195	-4.810690	1.031313
C	-0.453352	-0.178883	-0.988498
C	-2.870596	1.198617	-0.616110
C	-1.329420	0.026064	-2.064254
C	-0.834759	0.270654	0.283415
C	-2.022744	0.967695	0.471408
C	-2.521637	0.715878	-1.882241
H	-1.057728	-0.344929	-3.047142
H	-0.181223	0.091965	1.130418
H	-2.295289	1.321900	1.460201
H	-3.188466	0.894381	-2.719920
C	-4.146908	1.950675	-0.472571
O	-4.936132	2.136456	-1.377132
O	-4.338527	2.414888	0.767591
C	-5.551563	3.148099	0.979485
H	-6.417223	2.517513	0.765885
H	-5.574276	4.033766	0.340999
H	-5.540227	3.436268	2.029339

 SCF energy: -2312.910278570
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -418 cm-1
 Zero-point correction: 0.551496
 Enthalpy correction: 0.591931
 Free energy correction: 0.476991

3-NHC-ET2a

H	-3.423209	2.391592	0.144425
C	-3.365882	1.687238	-0.690792
C	-3.977105	2.246965	-1.994698
C	-2.819643	2.964684	-2.738215
H	-3.785525	0.725856	-0.388937
H	-4.814845	2.914458	-1.791981
H	-4.335903	1.414044	-2.605575
H	-2.903599	2.905339	-3.823654
H	-2.746465	4.018550	-2.451052
C	-1.633568	2.225256	-2.210656
N	-1.961573	1.529323	-1.078657
N	-0.381435	2.058333	-2.513379
N	0.053495	1.213544	-1.499991
C	-0.889651	0.874786	-0.599629
C	1.407095	0.800663	-1.502512
C	4.090392	0.060270	-1.588210
C	1.789693	-0.396447	-2.097592
C	2.386212	1.618212	-0.950572
C	3.724519	1.259722	-0.993621
C	3.122891	-0.775187	-2.131291
F	2.041226	2.768998	-0.370879
F	4.655331	2.059906	-0.473859
F	5.373343	-0.278956	-1.659053
F	3.485126	-1.921533	-2.706024
F	0.882348	-1.178635	-2.669680
C	-0.735440	-0.772361	0.602584
O	0.299493	-1.361435	0.207716
C	-0.672233	-0.102191	2.014919
H	-1.012898	-0.879540	2.710444
C	1.560588	-1.157230	2.490216
C	2.977622	-1.237211	2.009511
C	5.640031	-1.477231	1.201282
C	3.816387	-0.117982	2.017523
C	3.475440	-2.475247	1.588713
C	4.797367	-2.591298	1.168253
C	5.152187	-0.244375	1.633920
H	3.438970	0.848183	2.344177
H	2.811199	-3.334428	1.583138
H	5.173873	-3.548623	0.820639
H	5.807618	0.620856	1.663221
H	6.674361	-1.569112	0.883114
O	1.058017	-2.108970	3.064007
C	-1.521696	1.135035	2.250022
C	-3.069650	3.447207	2.751683

C	-2.768453	1.050653	2.880817
C	-1.056711	2.412351	1.897305
C	-1.818484	3.553542	2.140011
C	-3.538897	2.189961	3.125512
H	-3.141322	0.084890	3.207850
H	-0.081091	2.522436	1.431508
H	-1.430000	4.527765	1.856822
H	-4.501058	2.090174	3.619548
H	-3.663514	4.335675	2.944742
C	0.805957	0.147871	2.321972
H	1.266916	0.743090	1.527823
H	0.901821	0.707293	3.261943
C	-2.065629	-1.380117	0.171577
C	-4.436757	-2.602946	-0.731262
C	-2.279520	-1.626022	-1.195262
C	-3.041105	-1.801124	1.068724
C	-4.226776	-2.408782	0.632969
C	-3.446059	-2.215002	-1.648758
H	-1.509384	-1.343716	-1.909185
H	-2.891938	-1.692449	2.136770
H	-4.959806	-2.725967	1.365374
H	-3.612338	-2.393856	-2.706889
O	-5.551441	-3.165522	-1.264661
C	-6.567392	-3.594037	-0.369440
H	-7.359938	-4.009178	-0.991764
H	-6.961428	-2.752243	0.210723
H	-6.193210	-4.367827	0.309908

 SCF energy: -2199.598279200
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -154 cm-1
 Zero-point correction: 0.541405
 Enthalpy correction: 0.580104
 Free energy correction: 0.469979

3-NHC-ET2a'

H	4.517284	-2.945333	-1.718688
C	3.736676	-3.647622	-1.414075
C	3.072027	-3.137662	-0.116710
C	1.693909	-2.615810	-1.965120
C	2.617535	-3.667242	-2.487479
H	4.190488	-4.628775	-1.272973
H	3.727896	-2.524926	0.502158
H	2.646563	-3.939889	0.490942
H	2.980225	-3.448897	-3.492343
H	2.094025	-4.628421	-2.507837
N	0.685693	-1.918738	-2.391262
N	0.349652	-1.177528	-1.266196
N	1.973201	-2.328642	-0.655206
C	1.118601	-1.406485	-0.176550
C	-0.748525	-0.292902	-1.349557
C	-2.929554	1.431560	-1.551611
C	-2.040421	-0.794683	-1.481822
C	-0.566973	1.086152	-1.326663
C	-1.649260	1.948425	-1.417289
C	-3.129803	0.058179	-1.579135
F	-2.242378	-2.108991	-1.515037
F	0.654688	1.598846	-1.221221
F	-1.463575	3.267851	-1.388151
F	-3.970299	2.255247	-1.644599
F	-4.363281	-0.431575	-1.687764
O	1.032240	-2.649331	2.152789
H	2.690628	-2.111673	2.722408
C	-0.693119	-1.058486	1.832720
C	-3.441674	-0.486685	1.672359
C	-1.636402	-2.088631	1.704115
C	-1.154859	0.255544	1.886172
C	-2.518159	0.553283	1.812715
C	-2.991842	-1.813647	1.621544
H	-1.285549	-3.115042	1.663326
H	-0.458287	1.080422	1.972563
H	-2.838756	1.588014	1.859138
H	-3.722026	-2.609473	1.508570
O	-4.782015	-0.309884	1.567689
C	-5.276667	1.021256	1.554191
H	-5.059504	1.532938	2.498244
H	-6.355550	0.939401	1.424007
H	-4.851928	1.591282	0.720311
H	1.110965	2.164505	2.972573
C	1.765544	2.076035	2.108349

C	3.528026	1.896561	-0.038320
C	2.206306	0.811144	1.700974
C	2.158150	3.230383	1.442001
C	3.036398	3.144762	0.356150
C	3.109005	0.750529	0.637854
H	1.808676	4.207939	1.759965
H	3.517833	-0.210139	0.339694
H	4.230264	1.803875	-0.858733
O	3.367984	4.320845	-0.239226
C	4.261638	4.273764	-1.341578
H	5.234546	3.866758	-1.044232
H	4.385736	5.305091	-1.671650
H	3.846116	3.676315	-2.160764
O	2.998164	-1.182861	2.705354
C	0.765158	-1.450710	1.897262
C	1.822585	-0.437227	2.465309
H	1.377345	-0.120854	3.425243

 SCF energy: -2005.713481330
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -158 cm-1
 Zero-point correction: 0.458863
 Enthalpy correction: 0.493359
 Free energy correction: 0.393746

3-NHC-ET2b

H	2.323720	-2.141522	3.016235
C	2.475195	-2.262804	1.940343
C	3.072903	-3.638691	1.575118
C	1.863331	-4.584680	1.361900
H	3.050624	-1.420961	1.551192
H	3.751099	-3.999733	2.348389
H	3.628845	-3.547353	0.638050
H	2.044935	-5.353672	0.610779
H	1.560543	-5.071507	2.294499
C	0.810709	-3.612154	0.942995
N	1.165763	-2.332233	1.279998
N	-0.338798	-3.631814	0.340453
N	-0.685698	-2.291160	0.319457
C	0.216377	-1.464386	0.884978
C	-1.887780	-1.920839	-0.332042
C	-4.240407	-1.205256	-1.629131
C	-1.891128	-1.670670	-1.701091
C	-3.078408	-1.822454	0.370602
C	-4.255770	-1.464586	-0.269711
C	-3.056357	-1.308423	-2.351077
F	-3.102128	-2.050259	1.683957
F	-5.386959	-1.342382	0.421493
F	-5.362140	-0.849548	-2.250566
F	-3.055369	-1.061412	-3.661907
F	-0.763832	-1.783166	-2.398585
C	0.246766	0.475966	0.401077
O	-0.600125	0.611528	-0.522620
C	1.715654	0.502095	-0.042325
C	4.348423	0.552818	-1.006709
C	2.101514	-0.320577	-1.109082
C	2.658057	1.370381	0.514511
C	3.967984	1.399888	0.034936
C	3.405417	-0.307784	-1.582430
H	1.362253	-0.974758	-1.563945
H	2.385240	2.037110	1.326694
H	4.690687	2.079329	0.473942
H	3.705939	-0.955008	-2.400508
C	-0.068365	1.140500	1.750911
H	0.224906	2.189821	1.601942
C	-2.491497	1.709106	0.979576
C	-2.204061	3.087389	0.460786
C	-1.794554	5.666263	-0.533255
C	-2.620647	3.416845	-0.833188
C	-1.585356	4.056681	1.256281

C	-1.390475	5.347000	0.762547
C	-2.407690	4.698044	-1.332617
H	-3.098110	2.653964	-1.441457
H	-1.269797	3.814715	2.268164
H	-0.922263	6.100075	1.389169
H	-2.718395	4.944297	-2.343496
H	-1.633289	6.667849	-0.920857
O	-3.520545	1.143095	0.642767
C	5.739607	0.533150	-1.540299
O	6.119083	-0.208035	-2.424467
O	6.539038	1.420892	-0.940369
C	7.893926	1.458528	-1.407422
H	8.374905	0.490560	-1.251514
H	8.386430	2.228186	-0.815481
H	7.921021	1.717177	-2.468018
C	0.697498	0.602061	2.967561
H	1.691449	0.259185	2.662245
H	0.172904	-0.279978	3.357562
C	0.853047	1.644801	4.073989
H	1.432372	2.504832	3.718944
H	1.371980	1.225561	4.941234
H	-0.118132	2.016043	4.418307
C	-1.576015	1.088698	2.012599
H	-1.788278	1.595328	2.964869
H	-1.893591	0.046505	2.129716

SCF energy: -2160.535861840
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
1 imaginary frequency: -172 cm-1
Zero-point correction: 0.526708
Enthalpy correction: 0.565830
Free energy correction: 0.452400

3-NHC-ET2b'

H	-4.142194	-1.783474	-2.072779
C	-3.427537	-1.407752	-2.810793
C	-2.743783	-0.141330	-2.252860
C	-1.303772	-1.999431	-1.989155
C	-2.298091	-2.451729	-3.007935
H	-3.963961	-1.198778	-3.736598
H	-3.359666	0.415324	-1.547565
H	-2.390233	0.534782	-3.034672
H	-2.626833	-3.478848	-2.847423
H	-1.851403	-2.380645	-4.004875
N	-0.244649	-2.466672	-1.400787
N	0.128631	-1.405288	-0.592282
N	-1.577777	-0.721968	-1.573941
C	-0.667418	-0.316195	-0.674153
C	1.293624	-1.511250	0.197041
C	3.616818	-1.649615	1.732892
C	2.540977	-1.623168	-0.411166
C	1.228854	-1.472371	1.585927
C	2.381014	-1.537349	2.354920
C	3.698883	-1.692063	0.347774
F	2.634190	-1.645102	-1.737787
F	0.050939	-1.362412	2.198928
F	2.306516	-1.491580	3.683851
F	4.724454	-1.704515	2.464086
F	4.888632	-1.762290	-0.247018
O	-1.010831	2.263775	-1.360103
C	1.068455	1.707307	-0.339018
C	3.860790	1.548623	-0.396827
C	1.802071	1.782641	0.849671
C	1.746600	1.588663	-1.556579
C	3.133319	1.499746	-1.591472
C	3.191907	1.704486	0.819358
H	1.301645	1.907441	1.804511
H	1.169307	1.545768	-2.475765
H	3.650378	1.377701	-2.537222
H	3.766877	1.753738	1.739330
C	5.343902	1.395238	-0.367165
O	6.007497	1.406760	0.650088
O	5.871931	1.227864	-1.582530
C	7.291853	1.034658	-1.625733
H	7.566877	0.138450	-1.065197
H	7.805135	1.903285	-1.208186
H	7.539138	0.915911	-2.679309
H	-2.315777	-0.506971	1.721921

C	-3.042894	0.183784	1.302880
C	-4.906150	1.962997	0.252085
C	-2.628726	1.457880	0.901734
C	-4.370064	-0.212630	1.166036
C	-5.306420	0.678645	0.632881
C	-3.576008	2.348089	0.384428
H	-4.678800	-1.204788	1.477300
H	-3.279008	3.343478	0.069283
H	-5.642185	2.648929	-0.155318
C	-6.738732	0.304994	0.458156
O	-7.591588	1.055592	0.029337
O	-6.992925	-0.956553	0.820617
C	-8.354916	-1.384113	0.687857
H	-8.672469	-1.318265	-0.354890
H	-9.006684	-0.768423	1.311260
H	-8.371283	-2.418710	1.026473
C	-0.455334	1.736860	-0.377343
C	-1.166756	1.834064	0.994308
H	-0.681734	1.172217	1.716405
O	-0.970128	3.159605	1.467938
H	-1.189587	3.778049	0.754564

SCF energy: -2232.360461630
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -160 cm-1
 Zero-point correction: 0.479182
 Enthalpy correction: 0.518245
 Free energy correction: 0.406018

3-NHC-ET2c

H	4.182925	0.317434	-0.379551
C	3.955612	1.287764	0.062109
C	4.502069	2.487352	-0.738254
C	3.471849	3.628963	-0.543245
H	4.279470	1.301296	1.106022
H	4.548046	2.218697	-1.797765
H	5.502068	2.769361	-0.407751
H	3.697538	4.228769	0.344425
H	3.395392	4.295083	-1.402995
C	2.221252	2.847166	-0.308352
N	2.509932	1.547532	0.016388
N	0.939742	3.051334	-0.319885
N	0.440922	1.801795	0.018775
C	1.376631	0.852399	0.222987
C	-0.963852	1.658270	0.110770
C	-3.740460	1.510518	0.269465
C	-1.594468	1.564434	1.347117
C	-1.742105	1.678736	-1.039787
C	-3.126046	1.621624	-0.969609
C	-2.974518	1.470345	1.428099
F	-1.157575	1.763123	-2.236054
F	-3.859831	1.691836	-2.079947
F	-5.067022	1.481366	0.353694
F	-3.575778	1.376629	2.614312
F	-0.881895	1.597225	2.466522
C	0.859541	-1.019267	0.954534
O	-0.330976	-0.925808	1.326238
C	1.138694	-1.924395	-0.287391
H	1.277842	-2.919517	0.157535
C	-1.262925	-2.680975	-0.355424
C	-2.668630	-2.187618	-0.513048
C	-5.331387	-1.396331	-0.790063
C	-3.117129	-1.649138	-1.722979
C	-3.555326	-2.320973	0.560977
C	-4.878092	-1.907846	0.429054
C	-4.454278	-1.276707	-1.867394
H	-2.433497	-1.542348	-2.561789
H	-3.190791	-2.735907	1.496214
H	-5.558512	-1.988880	1.271554
H	-4.806151	-0.882160	-2.815612
H	-6.366440	-1.085014	-0.896425
O	-1.038259	-3.678582	0.308442
C	2.352539	-1.638446	-1.149225
C	4.608169	-1.169552	-2.775544

C	3.543144	-2.346919	-0.951678
C	2.305275	-0.707700	-2.196766
C	3.420910	-0.470673	-2.999563
C	4.663313	-2.114121	-1.750080
H	3.592772	-3.085090	-0.155491
H	1.388308	-0.156902	-2.393133
H	3.359281	0.257186	-3.803886
H	5.576281	-2.675597	-1.573870
H	5.477312	-0.987242	-3.400731
C	1.883393	-1.022632	2.048542
C	1.724696	-0.936694	3.398678
C	3.044821	-0.977761	3.959501
C	3.898113	-1.085787	2.906579
H	0.779813	-0.856475	3.916049
H	3.319195	-0.938248	5.004049
H	4.972576	-1.158288	2.821469
O	3.203345	-1.116229	1.739370
C	-0.154739	-1.964716	-1.104766
H	-0.475028	-0.950490	-1.365578
H	0.017067	-2.512879	-2.040281

 SCF energy: -2082.899806340
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -159 cm-1
 Zero-point correction: 0.477880
 Enthalpy correction: 0.513214
 Free energy correction: 0.410076

3-NHC-ET2d

H	-2.757672	2.805871	-0.112704
C	-2.739214	2.470160	-1.151014
C	-2.784417	3.629485	-2.169534
C	-1.899562	3.184749	-3.361925
H	-3.529886	1.733520	-1.316345
H	-2.350955	4.523146	-1.711544
H	-3.806526	3.856562	-2.473108
H	-2.478165	2.638040	-4.113428
H	-1.387988	4.013362	-3.852219
C	-0.955492	2.247192	-2.684632
N	-1.443103	1.856765	-1.465048
N	0.194333	1.695554	-2.924456
N	0.396776	0.931971	-1.783324
C	-0.584590	1.013559	-0.861452
C	1.604841	0.199816	-1.690390
C	4.011912	-1.199113	-1.618945
C	1.626047	-1.176447	-1.885162
C	2.802703	0.862392	-1.454201
C	4.007269	0.175379	-1.428229
C	2.819350	-1.878583	-1.834394
F	2.803019	2.180724	-1.249881
F	5.152209	0.830041	-1.236001
F	5.162546	-1.864966	-1.625567
F	2.834633	-3.198784	-2.019126
F	0.499422	-1.832393	-2.138323
C	-0.513668	-0.216395	0.840098
O	0.425563	-1.007859	0.620858
C	-0.269746	0.824721	1.988805
H	-0.731232	0.348542	2.864823
C	1.772681	-0.462814	2.723956
C	3.111513	-0.931920	2.241380
C	5.615138	-1.874753	1.440576
C	4.133370	-0.029884	1.929556
C	3.345641	-2.307990	2.143955
C	4.587674	-2.777797	1.726818
C	5.390495	-0.503026	1.550629
H	3.960638	1.041149	2.002333
H	2.540864	-2.996470	2.384507
H	4.759157	-3.845713	1.629756
H	6.188983	0.199255	1.331824
H	6.587536	-2.241209	1.124927
O	1.154673	-1.120372	3.544577
C	-0.829099	2.233422	1.890854
C	-1.832508	4.870145	1.799293

C	-1.914009	2.622680	2.685584
C	-0.226487	3.208355	1.081710
C	-0.724580	4.509279	1.030011
C	-2.420675	3.922422	2.635943
H	-2.371880	1.893869	3.350789
H	0.644182	2.954969	0.481913
H	-0.241776	5.243239	0.390744
H	-3.269079	4.193143	3.257653
H	-2.221927	5.883010	1.757940
C	1.244188	0.871054	2.232122
H	1.764392	1.168451	1.316564
H	1.464703	1.619310	3.004276
C	-1.926750	-0.770595	0.653492
C	-4.446008	-1.945329	0.283552
C	-2.038546	-2.079715	0.172580
C	-3.092794	-0.059324	0.954691
C	-4.343231	-0.640259	0.771265
C	-3.285863	-2.666390	-0.015137
H	-1.129566	-2.628369	-0.048246
H	-3.035634	0.957336	1.322622
H	-5.247819	-0.087031	1.004559
H	-3.359477	-3.682151	-0.388774
C	-5.807004	-2.524007	0.100394
O	-6.838760	-1.923999	0.326915
O	-5.779818	-3.783634	-0.345210
C	-7.056053	-4.404190	-0.547536
H	-6.839291	-5.410539	-0.901901
H	-7.630791	-3.852030	-1.294206
H	-7.611705	-4.441654	0.391730

 SCF energy: -2312.919432190
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 1 imaginary frequency: -131 cm-1
 Zero-point correction: 0.552104
 Enthalpy correction: 0.592683
 Free energy correction: 0.477285

3-NHC-IBa

H	-6.693831	0.449928	0.060816
C	-5.747438	0.224142	-0.431881
C	-4.647391	1.242461	-0.049618
C	-3.721934	-0.938832	-0.094308
C	-5.198806	-1.169977	-0.039576
H	-5.905235	0.258485	-1.513015
H	-4.791274	1.666929	0.948454
H	-4.557711	2.054915	-0.771601
H	-5.479627	-1.442051	0.983009
H	-5.522274	-1.966689	-0.710090
N	-2.669300	-1.682994	-0.150881
N	-1.610719	-0.741563	-0.162091
N	-3.457207	0.398545	-0.068694
C	-2.084937	0.586253	-0.129558
C	-0.332740	-1.168067	0.194965
C	2.327169	-1.882476	0.738362
C	0.371929	-2.034777	-0.642455
C	0.326409	-0.696887	1.332769
C	1.648838	-1.024024	1.591832
C	1.681054	-2.400642	-0.375606
F	-0.202624	-2.481487	-1.760507
F	-0.309040	0.103712	2.188813
F	2.260452	-0.545101	2.676156
F	3.591545	-2.216862	0.991950
F	2.336571	-3.217844	-1.202787
C	-1.396342	1.754630	-0.145767
O	-2.116474	2.895663	0.210975
H	-1.988503	3.570610	-0.471961
C	0.056407	1.878715	-0.318898
C	2.866119	2.016487	-0.527000
C	0.808993	2.696319	0.545986
C	0.746111	1.178590	-1.316982
C	2.137706	1.224369	-1.419266
C	2.189861	2.768815	0.444226
H	0.297271	3.257819	1.322888
H	0.188499	0.571618	-2.027291
H	2.632738	0.654569	-2.197765
H	2.769755	3.386970	1.123160
O	4.220895	2.126472	-0.532270
C	4.943179	1.314737	-1.445962
H	4.740396	0.251332	-1.271641
H	5.997643	1.518411	-1.260234
H	4.700106	1.571387	-2.482909

SCF energy: -1545.772215040

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.311602

Enthalpy correction: 0.337868

Free energy correction: 0.255164

3-NHC-IBb

H	6.882876	-1.390549	-0.255626
C	5.943816	-1.064908	-0.704120
C	4.736633	-1.839660	-0.123717
C	4.166648	0.449257	-0.372073
C	5.659711	0.435809	-0.446044
H	5.996667	-1.241570	-1.781445
H	4.902387	-2.181265	0.901318
H	4.446277	-2.690241	-0.741585
H	6.067775	0.766108	0.514525
H	6.043905	1.089847	-1.229183
N	3.236047	1.337032	-0.480284
N	2.051715	0.584600	-0.307395
N	3.697989	-0.812256	-0.143234
C	2.320994	-0.777607	-0.120032
C	0.899946	1.262234	0.103549
C	-1.485059	2.556439	0.813345
C	0.275995	2.158518	-0.764917
C	0.306381	1.049750	1.348852
C	-0.885222	1.669184	1.695301
C	-0.897160	2.809035	-0.418401
F	0.791378	2.366244	-1.976817
F	0.873363	0.228050	2.231557
F	-1.438368	1.441119	2.886666
F	-2.617182	3.169687	1.150150
F	-1.476624	3.654579	-1.271330
C	1.466889	-1.825030	0.080292
O	2.047686	-2.961623	0.640799
H	1.844185	-3.728802	0.084918
C	0.021207	-1.787443	-0.062001
C	-2.790428	-1.720396	-0.285861
C	-0.792102	-2.562116	0.790984
C	-0.611842	-1.021698	-1.065946
C	-1.993423	-0.977250	-1.168231
C	-2.174875	-2.522808	0.681874
H	-0.324946	-3.172454	1.557503
H	-0.007457	-0.477150	-1.786638
H	-2.458394	-0.379616	-1.945678
H	-2.794874	-3.104473	1.357339
C	-4.271972	-1.698614	-0.351848
O	-5.001859	-2.354921	0.366303
O	-4.738905	-0.867637	-1.293628
C	-6.164521	-0.795422	-1.412666
H	-6.605597	-0.439559	-0.479053
H	-6.575185	-1.776122	-1.662700

H -6.356048 -0.087070 -2.217190

SCF energy: -1659.096997460

Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.322306

Enthalpy correction: 0.350353

Free energy correction: 0.263212

3-NHC-IBc

H	-6.170472	-0.715473	0.466762
C	-5.224443	-0.782610	-0.071439
C	-4.365099	0.488467	0.126041
C	-2.975095	-1.430991	0.221668
C	-4.356480	-1.970718	0.412517
H	-5.440985	-0.904431	-1.135880
H	-4.546063	0.978842	1.086782
H	-4.498141	1.214554	-0.676592
H	-4.514242	-2.180721	1.475275
H	-4.527670	-2.888460	-0.150772
N	-1.783834	-1.922699	0.151513
N	-0.976278	-0.779452	-0.030082
N	-3.016705	-0.071891	0.098850
C	-1.732817	0.397492	-0.086920
C	0.395996	-0.870317	0.201471
C	3.182298	-0.909612	0.498668
C	1.201159	-1.638433	-0.640124
C	1.022927	-0.148893	1.219033
C	2.403536	-0.142355	1.352826
C	2.577422	-1.672687	-0.491502
F	0.646731	-2.316485	-1.644940
F	0.295441	0.560039	2.083411
F	2.982269	0.568206	2.321368
F	4.506629	-0.926182	0.637085
F	3.328647	-2.402200	-1.318321
C	-1.331936	1.685701	-0.272818
O	-2.249690	2.683847	0.046636
H	-2.394866	3.240057	-0.733559
C	0.008994	2.107493	-0.615059
C	0.752439	3.203928	-0.263488
C	2.003458	3.084153	-0.954830
C	1.936425	1.930576	-1.670150
H	0.447703	3.979780	0.424219
H	2.844385	3.762022	-0.913327
H	2.621745	1.418932	-2.329920
O	0.722958	1.338105	-1.491352

SCF energy: -1429.072310790

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.248514

Enthalpy correction: 0.271377

Free energy correction: 0.196343

3-NHC-INT1a

H	3.306751	1.742036	1.306592
C	3.325106	0.732530	1.725970
C	3.720505	0.702096	3.217703
C	2.404292	0.828206	4.022647
H	3.934889	0.081197	1.102519
H	4.423573	1.501312	3.451266
H	4.194424	-0.256324	3.442428
H	2.415970	0.274665	4.961561
H	2.154677	1.873024	4.234172
C	1.412083	0.284081	3.051759
N	1.934060	0.234106	1.787457
N	0.175745	-0.117920	3.067411
N	-0.080587	-0.420037	1.752304
C	-1.368861	-0.916591	1.419084
C	-3.905660	-1.859101	0.801690
C	-1.564892	-2.264140	1.142219
C	-2.457858	-0.054133	1.420844
C	-3.727152	-0.518846	1.114340
C	-2.827363	-2.734226	0.817475
F	-2.290907	1.232018	1.716542
F	-4.767993	0.310246	1.119358
F	-5.116751	-2.309218	0.492054
F	-3.014177	-4.023007	0.534992
F	-0.547300	-3.114673	1.191718
C	0.574358	1.041318	-1.207055
H	0.854652	0.925078	-2.263885
C	-1.821912	0.514768	-1.852527
C	-3.276872	0.887082	-1.882189
C	-6.032853	1.460919	-1.924972
C	-3.743723	2.180933	-1.608271
C	-4.213501	-0.108537	-2.192006
C	-5.579220	0.172207	-2.208610
C	-5.108400	2.464397	-1.628425
H	-3.038566	2.979932	-1.398600
H	-3.848559	-1.106482	-2.416064
H	-6.289320	-0.616186	-2.442567
H	-5.450211	3.474300	-1.420190
H	-7.095667	1.683984	-1.940993
O	-1.494030	-0.577223	-2.496543
C	1.279205	2.272280	-0.644820
C	2.543055	4.565626	0.418712
C	2.256220	2.962335	-1.370544
C	0.909375	2.794475	0.605787
C	1.536927	3.918039	1.138295

C	2.888109	4.091600	-0.845016
H	2.515502	2.636707	-2.373547
H	0.106633	2.327573	1.172963
H	1.230896	4.293488	2.110734
H	3.643330	4.604600	-1.433132
H	3.034070	5.442560	0.829643
C	-0.928052	1.259010	-1.137199
H	-1.280688	2.109470	-0.568136
C	2.463090	-0.796142	-0.910152
C	5.012739	-1.853222	-1.479549
C	2.925252	-1.963854	-0.276276
C	3.288815	-0.202410	-1.854839
C	4.560285	-0.715285	-2.145039
C	4.178236	-2.484810	-0.543118
H	2.284635	-2.476482	0.438568
H	2.965095	0.670513	-2.404255
H	5.170417	-0.220166	-2.891257
H	4.530951	-3.383793	-0.046944
O	6.226756	-2.425626	-1.673453
C	7.094981	-1.827845	-2.626418
H	7.999032	-2.436272	-2.630845
H	7.346856	-0.800789	-2.339580
H	6.645612	-1.833373	-3.625316
C	0.978615	-0.194370	0.956111
C	1.037330	-0.339677	-0.563459
O	0.167146	-1.365640	-0.908701
H	-0.517871	-1.066284	-1.680654

 SCF energy: -2199.611071930
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.542117
 Enthalpy correction: 0.580289
 Free energy correction: 0.472249

3-NHC-INT1a'

H	4.593128	-0.723354	1.714168
C	3.926880	-0.511132	2.554892
C	2.985730	0.649516	2.170504
C	1.835076	-1.412939	1.967619
C	3.019396	-1.739882	2.814360
H	4.532899	-0.256491	3.424388
H	3.394439	1.324335	1.422745
H	2.629789	1.218763	3.031628
H	3.480953	-2.685950	2.530374
H	2.705678	-1.802960	3.861038
N	0.796993	-2.030477	1.488675
N	0.128352	-1.042943	0.801349
N	1.838888	-0.091615	1.611264
C	0.757378	0.151425	0.870475
C	-1.151780	-1.341542	0.266489
C	-3.692178	-1.883550	-0.725189
C	-2.269354	-1.240467	1.092021
C	-1.320039	-1.748087	-1.051182
C	-2.585531	-2.017637	-1.551161
C	-3.539226	-1.489665	0.598393
F	-2.119063	-0.888622	2.364127
F	-0.271288	-1.858907	-1.860719
F	-2.742369	-2.393481	-2.818072
F	-4.906634	-2.123343	-1.204374
F	-4.607178	-1.359943	1.380089
O	1.020278	2.471844	0.913064
H	1.230917	3.060821	0.073893
C	-1.097789	1.641688	0.130498
C	-3.894153	1.962214	0.213157
C	-1.867234	1.513342	-1.023398
C	-1.753994	1.968621	1.327052
C	-3.130919	2.121530	1.377929
C	-3.256699	1.668825	-0.995008
H	-1.403571	1.278961	-1.975864
H	-1.168945	2.098701	2.233728
H	-3.636481	2.360256	2.308812
H	-3.819401	1.558583	-1.915039
H	1.843564	-1.107873	-1.549951
C	2.707539	-0.463976	-1.403146
C	4.952938	1.150529	-1.072633
C	2.531258	0.920986	-1.266587
C	3.969880	-1.041403	-1.357382
C	5.102188	-0.233815	-1.181509
C	3.670313	1.708131	-1.120006

H	4.101738	-2.114576	-1.462497
H	3.541035	2.783795	-1.045218
H	5.813863	1.799002	-0.955534
O	1.200701	2.918733	-1.441382
C	0.418553	1.438148	0.190828
C	1.148388	1.582567	-1.276322
H	0.523428	1.030871	-2.000859
O	-5.235652	2.111681	0.353843
C	-6.046026	1.927277	-0.798179
H	-7.074332	2.072792	-0.468017
H	-5.932512	0.914038	-1.200900
H	-5.803417	2.661939	-1.573628
O	6.297033	-0.884225	-1.133641
C	7.466657	-0.097763	-0.965579
H	7.592340	0.606135	-1.795758
H	8.301504	-0.798541	-0.954609
H	7.440152	0.452754	-0.018052

 SCF energy: -2005.720628300
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.458882
 Enthalpy correction: 0.493431
 Free energy correction: 0.392836

3-NHC-INT1b

H	-0.039170	-3.527432	1.467425
C	-0.645172	-2.803481	2.017472
C	-0.482491	-2.952215	3.541804
C	0.783519	-2.139180	3.901724
H	-1.677814	-2.831907	1.670406
H	-0.400388	-4.000656	3.827442
H	-1.351804	-2.517291	4.042313
H	0.756679	-1.708898	4.902704
H	1.693538	-2.739091	3.799115
C	0.763294	-1.098355	2.834277
N	-0.056230	-1.467572	1.800460
N	1.308041	0.057171	2.610400
N	0.808506	0.417010	1.383533
C	-0.022134	-0.509330	0.869293
C	1.237985	1.665194	0.859898
C	2.132986	4.103187	-0.111249
C	0.349043	2.718725	0.691234
C	2.580781	1.843209	0.554527
C	3.030875	3.061366	0.066976
C	0.788345	3.934216	0.196896
F	3.444573	0.852768	0.730029
F	4.318633	3.233578	-0.228873
F	2.560171	5.273384	-0.575760
F	-0.065632	4.942544	0.021356
F	-0.937096	2.553710	0.982104
C	-0.719227	-0.439010	-0.490542
O	-0.258408	0.696441	-1.152782
H	0.729190	0.466496	-1.485234
C	-2.231073	-0.290293	-0.332271
C	-5.020768	-0.028830	-0.265538
C	-2.921672	-0.389590	0.877037
C	-2.951705	-0.031977	-1.506603
C	-4.333684	0.091768	-1.479883
C	-4.309533	-0.260320	0.909954
H	-2.399754	-0.549995	1.815488
H	-2.415368	0.075028	-2.444270
H	-4.880427	0.285931	-2.396251
H	-4.845105	-0.332453	1.851131
C	-0.309001	-1.710383	-1.356754
H	-0.439255	-1.290283	-2.367342
C	1.140739	-2.091298	-1.154442
H	1.345773	-3.126610	-0.899128
C	2.180798	-1.225231	-1.354127
C	3.602836	-1.691142	-1.206171

C	6.298879	-2.477241	-0.996359
C	4.614959	-0.961804	-1.842595
C	3.966353	-2.811211	-0.444718
C	5.300442	-3.201135	-0.341642
C	5.949514	-1.354221	-1.746668
H	4.335561	-0.079770	-2.409959
H	3.206569	-3.375394	0.089017
H	5.562211	-4.067802	0.258910
H	6.718417	-0.778509	-2.254336
H	7.338370	-2.780896	-0.914013
O	2.035988	0.030168	-1.697433
C	-6.504051	0.093873	-0.179973
O	-7.136519	-0.004187	0.852183
O	-7.072898	0.322493	-1.366536
C	-8.500737	0.454235	-1.362693
H	-8.963848	-0.462332	-0.991474
H	-8.780927	0.629714	-2.399949
H	-8.800265	1.298293	-0.738006
C	-1.219573	-2.947362	-1.289585
H	-2.267444	-2.652306	-1.176473
H	-0.965451	-3.566565	-0.425088
C	-1.079765	-3.793989	-2.555934
H	-1.383151	-3.220362	-3.438565
H	-1.708940	-4.687467	-2.500320
H	-0.045146	-4.117924	-2.707521

SCF energy: -2160.546926200

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.527468

Enthalpy correction: 0.566276

Free energy correction: 0.453918

3-NHC-INT1b'

H	-4.477949	-0.363708	2.042151
C	-3.724322	-0.762715	2.726304
C	-2.719966	-1.619455	1.926232
C	-1.775695	0.509297	2.378521
C	-2.913621	0.407668	3.337594
H	-4.227580	-1.356617	3.489052
H	-3.128614	-2.040420	1.010542
H	-2.252677	-2.406634	2.520876
H	-3.479869	1.336791	3.405372
H	-2.523847	0.161581	4.330278
N	-0.840490	1.362614	2.084793
N	-0.137902	0.734288	1.083828
N	-1.685033	-0.616639	1.605236
C	-0.644460	-0.482077	0.783800
C	1.042725	1.347904	0.590209
C	3.403051	2.464545	-0.367536
C	2.239414	1.171660	1.281224
C	1.037086	2.121464	-0.563952
C	2.211896	2.678470	-1.046507
C	3.421328	1.708265	0.798207
F	2.253202	0.464233	2.405509
F	-0.091478	2.316100	-1.238991
F	2.201872	3.405479	-2.160136
F	4.530972	2.981155	-0.835469
F	4.567876	1.501447	1.439236
O	-0.664305	-2.714704	0.082409
H	-0.825563	-3.052251	-0.880685
C	1.299570	-1.435049	-0.440169
C	4.098884	-1.372383	-0.494638
C	1.970847	-0.897516	-1.541995
C	2.046083	-1.993316	0.604090
C	3.436313	-1.957833	0.587958
C	3.361962	-0.861300	-1.565616
H	1.421805	-0.489558	-2.383146
H	1.528638	-2.442760	1.447102
H	4.002805	-2.366577	1.417748
H	3.885392	-0.425013	-2.410983
C	5.583584	-1.238134	-0.533719
O	6.192962	-0.698771	-1.435064
O	6.179565	-1.763679	0.539800
C	7.608025	-1.646337	0.582333
H	7.899387	-0.593823	0.581873
H	8.055119	-2.153625	-0.274966
H	7.913392	-2.125842	1.510795

H	-2.097500	1.260831	-1.032964
C	-2.847767	0.477424	-1.106492
C	-4.790970	-1.500342	-1.336418
C	-2.465502	-0.823177	-1.458806
C	-4.178990	0.788420	-0.847328
C	-5.157299	-0.207157	-0.952642
C	-3.455833	-1.801070	-1.590433
H	-4.459811	1.798879	-0.568717
H	-3.154003	-2.797344	-1.897011
H	-5.559135	-2.262171	-1.430448
O	-0.858326	-2.393775	-2.319379
C	-6.592412	0.066810	-0.665310
O	-7.478057	-0.759599	-0.756272
O	-6.813755	1.329923	-0.282880
C	-8.177338	1.666890	0.002888
H	-8.554884	1.054320	0.824390
H	-8.797777	1.516808	-0.883083
H	-8.166180	2.718205	0.285835
C	-0.226545	-1.439472	-0.286308
C	-1.000749	-1.205609	-1.708619
H	-0.519655	-0.339032	-2.198512

 SCF energy: -2232.365142130
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.480175
 Enthalpy correction: 0.518675
 Free energy correction: 0.408229

3-NHC-INT1c

H	4.034444	0.286819	0.894873
C	3.736262	-0.520135	1.559075
C	3.856274	-0.188477	3.053577
C	2.763249	-1.027584	3.750951
H	4.263352	-1.437808	1.293317
H	3.653707	0.875869	3.204713
H	4.856856	-0.411983	3.424081
H	3.114774	-2.037127	3.987046
H	2.368731	-0.570464	4.658375
C	1.741332	-1.101842	2.669088
N	2.276528	-0.791776	1.442788
N	0.478483	-1.379622	2.578894
N	0.211459	-1.241915	1.242348
C	1.298728	-0.883583	0.529319
C	-1.147322	-1.396104	0.851558
C	-3.838048	-1.691844	0.231382
C	-1.583740	-2.514911	0.151616
C	-2.075481	-0.453882	1.277845
C	-3.420546	-0.595306	0.970891
C	-2.922294	-2.653617	-0.176868
F	-1.683129	0.593827	1.996978
F	-4.305404	0.303174	1.395122
F	-5.123899	-1.832911	-0.074498
F	-3.340205	-3.717900	-0.862052
F	-0.729402	-3.468636	-0.196355
C	1.266565	-0.565997	-0.971454
O	0.179076	-1.197693	-1.533166
H	-0.572170	-0.487490	-1.893887
C	1.122636	1.015223	-1.151443
H	1.116628	1.085329	-2.249833
C	-0.181962	1.567456	-0.625383
H	-0.142763	2.292674	0.175107
C	-1.375208	1.304614	-1.237306
C	-2.638850	2.024973	-0.856878
C	-5.077911	3.284809	-0.221805
C	-2.686806	3.063770	0.085133
C	-3.834832	1.632153	-1.473022
C	-5.042625	2.256531	-1.162348
C	-3.893202	3.684048	0.401172
H	-1.780493	3.402594	0.577051
H	-3.798306	0.826078	-2.198505
H	-5.956910	1.935537	-1.653723
H	-3.907541	4.486088	1.133669
H	-6.016515	3.772572	0.024549

O	-1.506760	0.402402	-2.179281
C	2.336935	1.773033	-0.646331
C	4.643463	3.120027	0.251948
C	3.458061	1.913841	-1.474952
C	2.391364	2.326343	0.639778
C	3.531353	2.998255	1.083874
C	4.602781	2.573663	-1.032469
H	3.432314	1.492695	-2.478447
H	1.542413	2.233899	1.311952
H	3.548296	3.424183	2.083072
H	5.459235	2.668260	-1.693613
H	5.530685	3.642882	0.596485
C	2.486623	-1.095107	-1.691921
C	2.585726	-1.576231	-2.961196
C	3.981383	-1.829897	-3.182122
C	4.615868	-1.492618	-2.029704
H	1.762902	-1.728701	-3.643368
H	4.444766	-2.220317	-4.076893
H	5.645216	-1.518586	-1.704337
O	3.712033	-1.045637	-1.115636

 SCF energy: -2082.913525410
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.478528
 Enthalpy correction: 0.513138
 Free energy correction: 0.413671

3-NHC-INT1d

H	2.822262	2.069782	0.913704
C	2.730163	1.468987	1.819782
C	2.683377	2.298904	3.119771
C	1.711210	1.559833	4.072864
H	3.502225	0.696191	1.836648
H	2.287715	3.292327	2.895816
H	3.679086	2.408072	3.549069
H	2.228831	0.821998	4.693743
H	1.149488	2.230871	4.722834
C	0.833194	0.849491	3.098630
N	1.411105	0.803587	1.859539
N	-0.321499	0.251988	3.099909
N	-0.460380	-0.183484	1.804831
C	-1.646455	-0.885654	1.462296
C	-3.994559	-2.232020	0.850549
C	-1.634360	-2.263583	1.282448
C	-2.847411	-0.193572	1.367545
C	-4.023629	-0.861037	1.064884
C	-2.802481	-2.936277	0.960485
F	-2.877752	1.121235	1.565555
F	-5.172621	-0.195855	0.978062
F	-5.116128	-2.876447	0.547221
F	-2.790546	-4.255249	0.772557
F	-0.508820	-2.950592	1.432085
C	0.158249	1.113943	-1.261229
H	0.453672	0.899557	-2.297905
C	-2.150176	0.255904	-1.849237
C	-3.635134	0.453223	-1.950454
C	-6.433376	0.702502	-2.134672
C	-4.256742	1.698118	-1.774730
C	-4.438905	-0.660137	-2.231684
C	-5.825234	-0.539346	-2.320063
C	-5.642163	1.820747	-1.863993
H	-3.657441	2.584117	-1.587362
H	-3.954753	-1.621005	-2.377677
H	-6.430522	-1.416113	-2.533237
H	-6.104647	2.794545	-1.730340
H	-7.512625	0.800862	-2.206111
O	-1.684062	-0.856099	-2.365050
C	0.727217	2.469547	-0.860926
C	1.744253	4.993044	-0.105316
C	1.647535	3.148395	-1.667124
C	0.288729	3.108672	0.310061
C	0.793355	4.350341	0.689039

C	2.158387	4.392546	-1.292614
H	1.957286	2.718200	-2.614653
H	-0.471975	2.638560	0.931023
H	0.435128	4.820261	1.600697
H	2.872323	4.894744	-1.938727
H	2.139398	5.961109	0.187509
C	-1.359659	1.168870	-1.213560
H	-1.812162	2.033897	-0.746235
C	2.255059	-0.410561	-0.699747
C	4.921135	-1.191092	-1.113666
C	2.875322	-1.338661	0.150409
C	2.978560	0.083998	-1.784777
C	4.303963	-0.296985	-1.986880
C	4.194156	-1.725728	-0.044336
H	2.316442	-1.776512	0.975004
H	2.522412	0.755709	-2.498361
H	4.863765	0.096902	-2.829207
H	4.657127	-2.441056	0.626681
C	6.344893	-1.556744	-1.364345
O	7.006921	-1.121573	-2.284196
O	6.824304	-2.417442	-0.461864
C	8.190434	-2.815181	-0.640939
H	8.402401	-3.507917	0.171658
H	8.847771	-1.945057	-0.582938
H	8.316539	-3.308977	-1.606611
C	0.588314	0.151069	1.033976
C	0.760289	-0.119389	-0.460871
O	0.073405	-1.284090	-0.762455
H	-0.671139	-1.132921	-1.545229

 SCF energy: -2312.933591310
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.552289
 Enthalpy correction: 0.592385
 Free energy correction: 0.479352

3-NHC-INT2a

H	-3.474731	2.106243	-0.293273
C	-3.319659	1.424642	-1.133808
C	-3.713890	2.049025	-2.488668
C	-2.450872	2.783178	-3.002929
H	-3.800060	0.467541	-0.931149
H	-4.566155	2.719685	-2.380558
H	-3.981132	1.252174	-3.187198
H	-2.365169	2.792195	-4.089522
H	-2.405240	3.814325	-2.637317
C	-1.370283	1.988386	-2.349783
N	-1.868877	1.240525	-1.318752
N	-0.087804	1.819290	-2.474759
N	0.213617	0.928510	-1.469336
C	1.555550	0.473285	-1.382637
C	4.225994	-0.299665	-1.397444
C	1.921338	-0.774013	-1.878251
C	2.539614	1.330139	-0.914832
C	3.875383	0.952627	-0.920863
C	3.247045	-1.167896	-1.869843
F	2.207513	2.534525	-0.444697
F	4.812026	1.789926	-0.476701
F	5.503909	-0.665407	-1.433315
F	3.599030	-2.368129	-2.330949
F	1.004939	-1.586859	-2.388496
O	0.274351	-1.150249	0.379169
C	-0.883165	0.438335	1.804774
H	-1.313218	-0.221303	2.563088
C	1.234305	-0.658805	2.552184
C	2.656254	-0.884427	2.128466
C	5.340666	-1.394771	1.546274
C	3.605808	0.133538	2.249513
C	3.051164	-2.155754	1.700094
C	4.386290	-2.405566	1.394127
C	4.950850	-0.127792	1.977516
H	3.303448	1.125810	2.577560
H	2.297349	-2.930738	1.597107
H	4.687120	-3.388305	1.042347
H	5.689223	0.659925	2.094647
H	6.383962	-1.594462	1.319937
O	0.689388	-1.468767	3.287229
C	-1.674064	1.732154	1.792442
C	-3.158302	4.135234	1.748086
C	-2.915131	1.828708	2.433842
C	-1.176362	2.881018	1.155854

C	-1.910215	4.065335	1.124559
C	-3.652500	3.014217	2.412895
H	-3.309316	0.968929	2.968292
H	-0.201257	2.854639	0.672722
H	-1.502283	4.936833	0.620152
H	-4.611672	3.059431	2.920401
H	-3.730425	5.057890	1.727019
C	0.573066	0.665433	2.219759
H	1.135610	1.187256	1.440656
H	0.596142	1.286748	3.125134
C	-2.119335	-1.279592	0.247059
C	-4.322699	-2.955843	-0.312933
C	-2.224042	-1.967198	-0.975525
C	-3.132467	-1.472487	1.178891
C	-4.231583	-2.303076	0.914375
C	-3.303075	-2.785033	-1.262910
H	-1.428366	-1.861444	-1.709857
H	-3.098703	-0.992428	2.149170
H	-4.994189	-2.425966	1.674670
H	-3.374630	-3.311239	-2.210241
O	-5.344801	-3.774541	-0.676204
C	-6.379155	-3.996000	0.270973
H	-7.083876	-4.676122	-0.207235
H	-6.889890	-3.059980	0.523821
H	-5.985736	-4.459134	1.182625
C	-0.860611	0.576435	-0.742330
C	-0.844851	-0.422912	0.453204

 SCF energy: -2199.608554010
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.543347
 Enthalpy correction: 0.581929
 Free energy correction: 0.473464

3-NHC-INT2a'

H	4.796173	-2.350664	-1.061202
C	4.053692	-3.102955	-1.341302
C	2.995220	-3.212363	-0.223269
C	2.149180	-1.898928	-2.001414
C	3.298893	-2.630853	-2.608564
H	4.565427	-4.052899	-1.495555
H	3.364497	-2.933998	0.762117
H	2.508246	-4.187439	-0.174329
H	3.898690	-1.995252	-3.260249
H	2.917768	-3.473446	-3.194092
N	1.240524	-1.052683	-2.384247
N	0.496161	-0.854775	-1.243042
N	1.996445	-2.229210	-0.684429
C	0.945743	-1.568719	-0.189741
C	-0.623980	0.009158	-1.332359
C	-2.815803	1.700226	-1.528229
C	-1.877574	-0.502183	-1.654045
C	-0.469987	1.378404	-1.154939
C	-1.563549	2.226447	-1.242718
C	-2.978518	0.335587	-1.732537
F	-2.025639	-1.802160	-1.883274
F	0.727654	1.881563	-0.883126
F	-1.418419	3.536745	-1.056942
F	-3.869031	2.506502	-1.601349
F	-4.183935	-0.154384	-2.010296
O	0.661345	-3.052035	1.562213
H	1.897766	-2.649288	2.411334
C	-1.023817	-1.336397	1.363316
C	-3.766552	-0.701209	1.447610
C	-1.997376	-2.317190	1.136842
C	-1.454750	-0.041984	1.651528
C	-2.811577	0.288652	1.698633
C	-3.350883	-2.010087	1.171246
H	-1.670670	-3.332175	0.933264
H	-0.733184	0.748952	1.826051
H	-3.102413	1.308359	1.925088
H	-4.104449	-2.770204	0.987499
O	-5.108029	-0.488219	1.452477
C	-5.567019	0.833124	1.696402
H	-5.265327	1.179199	2.691056
H	-6.654560	0.788225	1.641733
H	-5.192739	1.527611	0.935159
H	0.796318	1.706311	2.961353
C	1.591022	1.652432	2.220722

C	3.701912	1.549119	0.409485
C	2.020493	0.400400	1.758324
C	2.176126	2.831060	1.777534
C	3.225706	2.786484	0.853096
C	3.101626	0.377491	0.874425
H	1.838569	3.796516	2.142342
H	3.517739	-0.576474	0.562637
H	4.538158	1.483055	-0.277204
O	3.729237	3.986493	0.460290
C	4.798287	3.979323	-0.473955
H	5.677091	3.468611	-0.064661
H	5.041008	5.025341	-0.660764
H	4.497597	3.501182	-1.413143
O	2.382688	-1.786575	2.665757
C	0.450334	-1.750238	1.267006
C	1.393445	-0.878158	2.269464
H	0.737018	-0.626416	3.117203

 SCF energy: -2005.727821620
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.460145
 Enthalpy correction: 0.494520
 Free energy correction: 0.395186

3-NHC-INT2b

H	1.974397	-2.401062	2.976700
C	2.083127	-2.641838	1.917503
C	2.303584	-4.149088	1.683872
C	0.887142	-4.769937	1.615678
H	2.841576	-2.003683	1.463143
H	2.912281	-4.586079	2.475334
H	2.811741	-4.295107	0.727052
H	0.827509	-5.648271	0.973075
H	0.511901	-5.032934	2.609860
C	0.104767	-3.619722	1.076964
N	0.777995	-2.439742	1.255871
N	-1.017266	-3.429585	0.452719
N	-1.034806	-2.072153	0.235516
C	0.053321	-1.447108	0.719898
C	-2.127995	-1.544603	-0.504104
C	-4.310419	-0.630461	-1.957260
C	-2.002894	-1.279217	-1.864922
C	-3.359019	-1.382690	0.106390
C	-4.452895	-0.920956	-0.613224
C	-3.082822	-0.813500	-2.588685
F	-3.502765	-1.649087	1.403437
F	-5.622451	-0.730656	-0.004216
F	-5.349202	-0.178280	-2.656508
F	-2.964369	-0.549181	-3.891452
F	-0.845755	-1.489393	-2.483218
C	0.353776	0.080417	0.526526
O	-0.473822	0.571153	-0.400554
C	1.828963	0.130273	0.041173
C	4.411522	0.247921	-1.067639
C	2.177357	-0.661579	-1.063717
C	2.793694	0.993159	0.568236
C	4.074279	1.056543	0.018592
C	3.451505	-0.613915	-1.610714
H	1.430418	-1.315258	-1.507860
H	2.566801	1.631314	1.415880
H	4.809874	1.733525	0.439834
H	3.713509	-1.233621	-2.462723
C	0.151747	0.805632	1.896985
H	0.546171	1.811545	1.713799
C	-2.163064	1.720849	1.168110
C	-1.705568	3.086963	0.742914
C	-0.994922	5.665751	-0.071558
C	-2.072872	3.551900	-0.523768
C	-0.986097	3.922455	1.601832

C	-0.638875	5.212636	1.197705
C	-1.711118	4.831042	-0.934008
H	-2.628642	2.891643	-1.183227
H	-0.703467	3.577175	2.593375
H	-0.089448	5.860606	1.874097
H	-1.985111	5.179827	-1.925248
H	-0.715831	6.665911	-0.389764
O	-3.265893	1.326075	0.814951
C	5.768447	0.271526	-1.680310
O	6.111565	-0.437713	-2.605011
O	6.584050	1.160822	-1.103763
C	7.906311	1.244026	-1.650560
H	8.418970	0.285001	-1.550483
H	8.416060	2.010523	-1.069126
H	7.862450	1.530154	-2.703487
C	0.883645	0.214029	3.107612
H	1.874170	-0.138122	2.800189
H	0.335258	-0.665041	3.475885
C	1.066258	1.220209	4.244255
H	1.650013	2.083112	3.903656
H	1.597139	0.768773	5.087865
H	0.107479	1.591967	4.619395
C	-1.348386	0.937247	2.174444
H	-1.490689	1.437065	3.142933
H	-1.817303	-0.049721	2.264417

SCF energy: -2160.543738900

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.528356

Enthalpy correction: 0.567414

Free energy correction: 0.455901

3-NHC-INT2b'

H	-4.430245	-0.110661	2.161290
C	-3.678687	-0.568210	2.810512
C	-2.735779	-1.443600	1.955949
C	-1.683823	0.623817	2.449895
C	-2.798978	0.542953	3.437812
H	-4.190861	-1.162269	3.567366
H	-3.178251	-1.811293	1.032724
H	-2.296934	-2.276758	2.506882
H	-3.319331	1.493925	3.553721
H	-2.394947	0.244364	4.410229
N	-0.724659	1.448557	2.146967
N	-0.084959	0.815156	1.107525
N	-1.659608	-0.483772	1.647503
C	-0.644037	-0.372868	0.794414
C	1.091132	1.394784	0.568779
C	3.440587	2.426955	-0.498926
C	2.305892	1.206652	1.223557
C	1.062453	2.136406	-0.605244
C	2.232352	2.650262	-1.144277
C	3.482087	1.703322	0.686773
F	2.341565	0.529391	2.365683
F	-0.087634	2.341495	-1.241626
F	2.201552	3.347446	-2.276890
F	4.563702	2.904537	-1.018518
F	4.645581	1.486858	1.293611
O	-0.780517	-2.617936	0.079209
C	1.250666	-1.439063	-0.421383
C	4.055774	-1.456956	-0.427112
C	1.960223	-0.937352	-1.518084
C	1.964721	-1.999945	0.643682
C	3.355181	-2.000785	0.654682
C	3.352571	-0.945279	-1.520394
H	1.439466	-0.529522	-2.377957
H	1.412693	-2.423905	1.477837
H	3.895388	-2.408086	1.502780
H	3.903867	-0.541250	-2.364379
C	5.543012	-1.369207	-0.442619
O	6.186869	-0.877689	-1.348055
O	6.104177	-1.877967	0.658445
C	7.534055	-1.801382	0.724216
H	7.857651	-0.758781	0.691060
H	7.981557	-2.353056	-0.105079
H	7.808038	-2.255006	1.675250
H	-2.208818	1.355358	-0.927054

C	-2.917079	0.538656	-1.046112
C	-4.743687	-1.532107	-1.380971
C	-2.462041	-0.720685	-1.455846
C	-4.264740	0.762231	-0.783492
C	-5.184276	-0.279898	-0.943842
C	-3.392863	-1.749334	-1.634497
H	-4.602515	1.741698	-0.461498
H	-3.056742	-2.724620	-1.968622
H	-5.465836	-2.332101	-1.511657
C	-6.635739	-0.098722	-0.662489
O	-7.473910	-0.964692	-0.812528
O	-6.927975	1.127750	-0.215334
C	-8.310920	1.377312	0.067911
H	-8.664413	0.704406	0.852039
H	-8.912090	1.240364	-0.833326
H	-8.359049	2.411831	0.403886
C	-0.294227	-1.426958	-0.283905
C	-0.980716	-0.975090	-1.645505
H	-0.517443	-0.068374	-2.050600
O	-0.740749	-2.043153	-2.527559
H	-0.761333	-2.829346	-1.943546

 SCF energy: -2232.374271370
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.481467
 Enthalpy correction: 0.520011
 Free energy correction: 0.410091

3-NHC-INT2c

H	4.155806	0.340962	-0.001243
C	3.837531	1.252127	0.503855
C	4.397909	2.540473	-0.136420
C	3.279925	3.606912	-0.031723
H	4.047228	1.177766	1.574391
H	4.617685	2.346523	-1.189173
H	5.316518	2.856555	0.357719
H	3.359715	4.195001	0.887737
H	3.254783	4.290220	-0.880946
C	2.062184	2.749275	0.042310
N	2.385473	1.452382	0.333379
N	0.775856	2.900052	-0.061089
N	0.287209	1.638781	0.185697
C	1.256901	0.739778	0.426226
C	-1.124054	1.482410	0.196677
C	-3.903204	1.409858	0.185150
C	-1.827478	1.418861	1.395750
C	-1.825186	1.530548	-0.997796
C	-3.213267	1.500187	-1.012215
C	-3.208952	1.360029	1.390270
F	-1.165668	1.603144	-2.156147
F	-3.873561	1.569380	-2.167570
F	-5.233019	1.401865	0.190226
F	-3.886244	1.280851	2.536216
F	-1.182922	1.439900	2.554983
C	0.997353	-0.756728	0.780039
O	-0.270009	-0.882599	1.167494
C	1.325078	-1.668184	-0.496912
H	1.545856	-2.655194	-0.077361
C	-1.010161	-2.576632	-0.498671
C	-2.446349	-2.146557	-0.555933
C	-5.174948	-1.561803	-0.683632
C	-3.012733	-1.701676	-1.753670
C	-3.247504	-2.287000	0.581753
C	-4.603736	-1.977596	0.523005
C	-4.381044	-1.430700	-1.821961
H	-2.394865	-1.589681	-2.641849
H	-2.790052	-2.626851	1.506230
H	-5.219166	-2.066159	1.413680
H	-4.821977	-1.108164	-2.760404
H	-6.235754	-1.333967	-0.732153
O	-0.715563	-3.621451	0.059409
C	2.487414	-1.257306	-1.375315
C	4.674369	-0.485238	-2.978888

C	3.698627	-1.958605	-1.328259
C	2.382971	-0.180091	-2.268053
C	3.465554	0.208379	-3.056616
C	4.783275	-1.578207	-2.118357
H	3.791556	-2.805240	-0.653687
H	1.445079	0.367048	-2.351598
H	3.361857	1.049850	-3.736036
H	5.713088	-2.136883	-2.062031
H	5.518196	-0.184597	-3.592852
C	1.970171	-1.074581	1.911409
C	1.785931	-1.052588	3.259630
C	3.041698	-1.432433	3.844806
C	3.889341	-1.657923	2.807056
H	0.859692	-0.809348	3.759204
H	3.275649	-1.535535	4.895020
H	4.920104	-1.973364	2.739143
O	3.249208	-1.444237	1.625568
C	0.020141	-1.791237	-1.287404
H	-0.376491	-0.808068	-1.557563
H	0.212807	-2.341835	-2.217909

 SCF energy: -2082.910714190
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.479669
 Enthalpy correction: 0.514115
 Free energy correction: 0.415018

3-NHC-INT2d

H	-2.865762	2.463923	-0.270505
C	-2.736651	2.098450	-1.289675
C	-2.775600	3.218292	-2.352482
C	-1.741556	2.827187	-3.437534
H	-3.444712	1.290499	-1.490307
H	-2.475237	4.160409	-1.887325
H	-3.778835	3.336506	-2.761500
H	-2.192006	2.226200	-4.233567
H	-1.243014	3.685686	-3.887935
C	-0.803742	1.974073	-2.651763
N	-1.371158	1.573953	-1.473233
N	0.394966	1.489529	-2.783094
N	0.567426	0.752014	-1.635356
C	1.798637	0.059633	-1.484257
C	4.263826	-1.221905	-1.392654
C	1.893825	-1.298013	-1.771814
C	2.948134	0.766253	-1.168656
C	4.183523	0.134105	-1.123078
C	3.115794	-1.941799	-1.708898
F	2.876290	2.071909	-0.898654
F	5.283325	0.828966	-0.834721
F	5.443538	-1.835389	-1.381158
F	3.207411	-3.246330	-1.968418
F	0.812967	-1.984646	-2.122118
O	0.353024	-0.902668	0.540727
C	-0.410488	1.064055	1.744389
H	-0.966886	0.627223	2.580426
C	1.465313	-0.353668	2.620987
C	2.800784	-0.912190	2.223225
C	5.310684	-2.014014	1.680452
C	3.928497	-0.089413	2.155555
C	2.931300	-2.287767	2.007527
C	4.179022	-2.834510	1.719664
C	5.185640	-0.643825	1.904000
H	3.834694	0.981591	2.321235
H	2.044125	-2.912160	2.055817
H	4.273619	-3.900156	1.531441
H	6.062542	-0.003864	1.874557
H	6.285550	-2.443267	1.468438
O	0.789795	-0.936681	3.455336
C	-0.870061	2.499395	1.568000
C	-1.725973	5.173672	1.268985
C	-1.921723	3.013850	2.337021
C	-0.222051	3.372556	0.679808

C	-0.648934	4.690340	0.523848
C	-2.352638	4.332658	2.187729
H	-2.406620	2.373862	3.070487
H	0.634466	3.028213	0.102469
H	-0.133909	5.341984	-0.176546
H	-3.173808	4.702251	2.794975
H	-2.060019	6.199652	1.147119
C	1.073645	1.023217	2.120843
H	1.698334	1.316369	1.271649
H	1.255619	1.737238	2.935209
C	-2.025547	-0.588431	0.505211
C	-4.517641	-1.869809	0.341081
C	-2.168901	-1.785779	-0.207433
C	-3.145953	-0.046343	1.138820
C	-4.383029	-0.683498	1.063008
C	-3.400870	-2.422404	-0.297808
H	-1.285213	-2.216739	-0.667629
H	-3.071267	0.878308	1.697837
H	-5.250141	-0.264280	1.564072
H	-3.497694	-3.349500	-0.852933
C	-5.860467	-2.512599	0.284503
O	-6.856971	-2.059277	0.811228
O	-5.861442	-3.652074	-0.414709
C	-7.121061	-4.330066	-0.505010
H	-6.931048	-5.222983	-1.098234
H	-7.859259	-3.693919	-0.997962
H	-7.475951	-4.602553	0.491129
C	-0.499666	0.798070	-0.819173
C	-0.599944	0.031235	0.529631

 SCF energy: -2312.931483910
 Geometry optimization at
 M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
 No imaginary frequency
 Zero-point correction: 0.553223
 Enthalpy correction: 0.593995
 Free energy correction: 0.478737

3-PFa

H	-4.299403	1.021836	0.468171
C	-4.665633	0.025305	0.242318
C	-5.637976	-2.530077	-0.327428
C	-3.796229	-0.961410	-0.237565
C	-6.015413	-0.265770	0.433907
C	-6.501962	-1.541698	0.150404
C	-4.291540	-2.240339	-0.521608
H	-6.685525	0.503091	0.805708
H	-7.553441	-1.767030	0.302080
H	-3.607705	-2.997491	-0.892402
H	-6.016004	-3.523838	-0.547050
C	-2.339599	-0.692315	-0.464684
O	-1.610889	-1.562039	-0.913113
C	-1.797094	0.686000	-0.144371
H	-2.049345	0.938652	0.891118
H	-2.306742	1.416705	-0.784710
C	-0.288662	0.769377	-0.363946
C	0.439147	-0.170674	0.599696
O	-0.097834	-0.510425	1.642806
C	0.214837	2.192049	-0.169512
C	1.087028	4.837694	0.173791
C	0.274718	2.760397	1.108238
C	0.596165	2.963432	-1.271594
C	1.028318	4.279053	-1.103007
C	0.708956	4.074392	1.279092
H	-0.017072	2.171102	1.974786
H	0.553856	2.528902	-2.267935
H	1.320858	4.865287	-1.969200
H	0.753534	4.500677	2.276943
H	1.426792	5.860354	0.307075
H	-0.068497	0.459453	-1.389201
C	1.820448	-0.620046	0.270484
C	4.420942	-1.532234	-0.251565
C	2.507566	-0.199656	-0.880543
C	2.462688	-1.498972	1.148831
C	3.750502	-1.961662	0.901837
C	3.792494	-0.646255	-1.139464
H	2.046672	0.486970	-1.583169
H	1.934792	-1.825998	2.039291
H	4.217410	-2.646282	1.599828
H	4.330910	-0.324105	-2.025000
O	5.670438	-1.917987	-0.589353
C	6.349078	-2.824121	0.272836
H	6.483695	-2.390427	1.269212

H	7.322646	-2.997026	-0.184683
H	5.806173	-3.772034	0.349542

SCF energy: -1113.793839600
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
No imaginary frequency
Zero-point correction: 0.374501
Enthalpy correction: 0.397856
Free energy correction: 0.318726

3-PFa'

H	-2.624354	1.622383	-1.682998
C	-2.574586	0.895184	-0.878462
C	-2.424192	-0.957078	1.192173
C	-1.544178	0.996684	0.062508
C	-3.524845	-0.116285	-0.805126
C	-3.450038	-1.049393	0.238117
C	-1.482075	0.052232	1.101981
H	-4.306949	-0.172395	-1.552383
H	-0.701081	0.100693	1.853900
H	-2.388462	-1.688195	1.993305
C	-0.569257	2.100900	-0.078658
C	0.704827	2.131391	0.777895
H	0.434245	1.999537	1.832117
C	1.627277	0.998759	0.359073
C	3.374553	-1.052752	-0.421822
C	2.017565	0.865014	-0.981342
C	2.128014	0.096891	1.291867
C	2.998197	-0.931597	0.917680
C	2.880649	-0.146020	-1.372000
H	1.643447	1.562139	-1.728504
H	1.840206	0.189786	2.336768
H	3.370799	-1.615891	1.670790
H	3.185732	-0.256452	-2.408041
O	1.326176	3.389171	0.635782
H	0.925169	3.814292	-0.142030
O	-0.721476	2.994216	-0.901086
O	-4.319176	-2.067025	0.404503
C	-5.385447	-2.199830	-0.529984
H	-6.029203	-1.314190	-0.516299
H	-5.954817	-3.071043	-0.208366
H	-5.000400	-2.365828	-1.541355
O	4.209656	-2.011195	-0.897343
C	4.728584	-2.955548	0.028092
H	5.330560	-2.461746	0.798833
H	5.360968	-3.627293	-0.552035
H	3.922412	-3.528454	0.499504

SCF energy: -919.904870653

Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.292158

Enthalpy correction: 0.311277

Free energy correction: 0.243761

3-PFb

H	-5.057343	1.165790	0.089704
C	-5.165733	0.085833	0.073585
C	-5.473720	-2.689779	0.041255
C	-4.044874	-0.739464	-0.076285
C	-6.434237	-0.476014	0.207529
C	-6.589143	-1.862028	0.190631
C	-4.207028	-2.130615	-0.090300
H	-7.300070	0.167991	0.325530
H	-7.578325	-2.298013	0.294413
H	-3.330210	-2.760267	-0.204959
H	-5.594413	-3.768601	0.028509
C	-2.664314	-0.178259	-0.219453
O	-1.696822	-0.919670	-0.297643
C	-2.481909	1.323769	-0.264439
H	-2.841068	1.745848	0.682814
H	-3.118056	1.738840	-1.055180
C	-1.026964	1.719114	-0.498354
C	-0.157000	1.199717	0.638212
O	-0.511670	1.360169	1.794579
H	-0.686777	1.301409	-1.449759
C	1.184336	0.585535	0.351641
C	3.719274	-0.498678	-0.079131
C	1.469856	-0.073810	-0.848812
C	2.173591	0.689688	1.337093
C	3.439587	0.158228	1.123918
C	2.731792	-0.620453	-1.059024
H	0.705370	-0.191005	-1.608753
H	1.940909	1.200558	2.266115
H	4.207377	0.251184	1.884120
H	2.959845	-1.144846	-1.981295
C	5.062514	-1.088840	-0.359559
O	5.347876	-1.666941	-1.387929
O	5.924206	-0.912191	0.644535
C	7.237475	-1.453238	0.445607
H	7.789600	-1.222046	1.354875
H	7.711332	-0.984352	-0.419293
H	7.181685	-2.533384	0.295833
C	-0.885610	3.252404	-0.563311
H	-1.254571	3.675726	0.378992
H	-1.547994	3.612381	-1.358707
C	0.541518	3.728179	-0.827499
H	0.566019	4.813194	-0.963361
H	0.950397	3.265403	-1.732626
H	1.211104	3.485517	0.004867

SCF energy: -1074.730083930Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.359922

Enthalpy correction: 0.383468

Free energy correction: 0.304713

3-PFb'

H	-2.370016	1.920919	-2.063334
C	-2.415402	1.313589	-1.165396
C	-2.500854	-0.226285	1.159503
C	-1.487335	1.538376	-0.141286
C	-3.380856	0.324144	-1.031729
C	-3.423127	-0.446364	0.134951
C	-1.532561	0.762302	1.023044
H	-4.098163	0.149738	-1.825790
H	-0.827988	0.920183	1.832452
H	-2.548279	-0.831471	2.058598
C	-0.482682	2.624186	-0.338139
C	0.707057	2.772422	0.619511
H	0.330338	2.821460	1.648423
C	1.631039	1.569722	0.483812
C	3.367601	-0.600404	0.222886
C	2.005570	0.831513	1.607682
C	2.136838	1.220220	-0.772547
C	3.001382	0.139690	-0.906760
C	2.870766	-0.251048	1.480016
H	1.619375	1.105992	2.586090
H	1.856988	1.795335	-1.652420
H	3.388496	-0.132040	-1.882668
H	3.167977	-0.829108	2.349204
O	1.388345	3.969089	0.334959
H	1.061666	4.291415	-0.522693
O	-0.563331	3.398853	-1.275809
C	4.286856	-1.772026	0.132696
O	4.628172	-2.442218	1.085727
O	4.699199	-2.012252	-1.114796
C	5.586095	-3.127520	-1.276398
H	6.499766	-2.969681	-0.699559
H	5.810146	-3.171226	-2.340848
H	5.097974	-4.048259	-0.950236
C	-4.445771	-1.519710	0.333083
O	-4.512703	-2.212941	1.326393
O	-5.280588	-1.632394	-0.700483
C	-6.294977	-2.640305	-0.580340
H	-6.930650	-2.432753	0.282784
H	-5.836142	-3.625283	-0.473794
H	-6.872085	-2.585337	-1.501679

SCF energy: -1146.543776400
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.312814

Enthalpy correction: 0.335953

Free energy correction: 0.258014

3-PFc

H	-3.033299	1.968378	0.325243
C	-3.733539	1.156427	0.156262
C	-5.558869	-0.913964	-0.269681
C	-3.275273	-0.112736	-0.216214
C	-5.099167	1.388026	0.312995
C	-6.011469	0.354588	0.101184
C	-4.196697	-1.146043	-0.428388
H	-5.449455	2.374077	0.601804
H	-7.074905	0.536476	0.225497
H	-3.829703	-2.126429	-0.715672
H	-6.268797	-1.718837	-0.433385
C	-1.817655	-0.405581	-0.398057
O	-1.445119	-1.513760	-0.747511
C	-0.816065	0.705078	-0.151032
H	-0.963861	1.098669	0.860869
H	-1.024611	1.527610	-0.845778
C	0.618543	0.220840	-0.336260
C	0.948466	-0.852654	0.696070
O	0.375867	-0.916658	1.772254
C	2.035115	-1.786364	0.380565
C	2.606164	-2.795416	1.105843
C	3.623994	-3.353972	0.279049
C	3.594479	-2.642169	-0.884822
H	2.323949	-3.091601	2.106231
H	4.288881	-4.172932	0.511745
H	4.168306	-2.695765	-1.798562
O	2.639347	-1.692196	-0.838039
C	1.625929	1.353705	-0.200570
C	3.462390	3.461053	0.036944
C	1.781510	2.026206	1.017517
C	2.403667	1.743304	-1.294481
C	3.314999	2.793453	-1.178587
C	2.693620	3.073699	1.135658
H	1.189093	1.725782	1.879038
H	2.294518	1.220200	-2.241256
H	3.910908	3.086630	-2.037907
H	2.805598	3.585583	2.086873
H	4.173413	4.276561	0.129220
H	0.728363	-0.218363	-1.331573

SCF energy: -997.091731925
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.311261
Enthalpy correction: 0.331276
Free energy correction: 0.260271

3-PFd

H	-4.953235	0.655714	0.394931
C	-5.201286	-0.379861	0.184823
C	-5.869326	-3.039549	-0.344519
C	-4.219283	-1.270190	-0.265220
C	-6.511774	-0.818758	0.366524
C	-6.846269	-2.146918	0.103302
C	-4.562076	-2.602230	-0.529547
H	-7.269813	-0.124226	0.714905
H	-7.867290	-2.487665	0.247465
H	-3.791539	-3.283477	-0.876745
H	-6.128936	-4.073889	-0.547938
C	-2.800188	-0.841331	-0.478509
O	-1.973359	-1.624861	-0.915833
C	-2.416730	0.589212	-0.154859
H	-2.710759	0.816034	0.875664
H	-2.992770	1.259033	-0.805208
C	-0.923359	0.835325	-0.353644
C	-0.113936	-0.020508	0.618238
O	-0.619743	-0.435427	1.645531
C	-0.575021	2.303015	-0.148410
C	0.000759	5.025073	0.213854
C	-0.587367	2.867012	1.132424
C	-0.270708	3.116408	-1.244177
C	0.013788	4.470248	-1.065929
C	-0.300397	4.219617	1.312682
H	-0.821805	2.246126	1.994326
H	-0.256312	2.685222	-2.242683
H	0.247991	5.089416	-1.926876
H	-0.310631	4.643075	2.312619
H	0.225506	6.078023	0.354443
H	-0.656005	0.553357	-1.375860
C	1.334038	-0.299386	0.326595
C	4.031514	-0.871489	-0.106871
C	1.975523	0.168905	-0.826056
C	2.054942	-1.055634	1.258933
C	3.396857	-1.344088	1.046920
C	3.320276	-0.115754	-1.040278
H	1.441937	0.758380	-1.563468
H	1.548486	-1.413898	2.149004
H	3.951099	-1.931151	1.770802
H	3.825986	0.244996	-1.929896
C	5.473429	-1.150285	-0.383198
O	6.062637	-0.755214	-1.367779
O	6.049732	-1.883203	0.571294

C	7.436888	-2.190288	0.373015
H	7.731199	-2.783551	1.236987
H	8.022833	-1.270274	0.322708
H	7.568156	-2.762871	-0.547439

SCF energy: -1227.112298880
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
No imaginary frequency
Zero-point correction: 0.385001
Enthalpy correction: 0.410297
Free energy correction: 0.326157

3-PF-OXa

C	0.750844	-0.529592	-1.117153
C	-0.255262	1.174013	-0.443300
C	-0.210001	-0.285656	0.090401
O	0.485311	0.779280	-1.648756
C	-1.213326	2.269339	-0.373869
C	-0.061004	2.433684	0.263951
N	-2.432723	2.742038	-0.790620
N	0.784485	3.149950	1.080105
O	0.320502	-0.418547	1.381701
H	1.151025	0.077683	1.431803
C	-1.529513	-1.021652	0.052791
C	-4.050052	-2.280789	0.013748
C	-2.118368	-1.420149	-1.156633
C	-2.234533	-1.259245	1.232739
C	-3.485206	-1.884646	1.227094
C	-3.357735	-2.042051	-1.180931
H	-1.619968	-1.227737	-2.102949
H	-1.801126	-0.958091	2.180300
H	-3.996953	-2.053670	2.167446
H	-3.809860	-2.348929	-2.119223
O	-5.254778	-2.898089	-0.107489
C	-5.982975	-3.161264	1.082893
H	-5.421864	-3.825640	1.749523
H	-6.903177	-3.654115	0.769327
H	-6.227474	-2.232066	1.609668
H	0.407225	-1.309939	-1.804061
C	2.201292	-0.758061	-0.778700
C	4.897801	-1.240838	-0.157003
C	3.193153	0.154225	-1.152782
C	2.582646	-1.915272	-0.096848
C	3.918425	-2.166580	0.219875
C	4.528935	-0.081076	-0.848294
H	2.906916	1.056008	-1.685478
H	1.825497	-2.637743	0.199492
H	4.178153	-3.073291	0.753684
H	5.302768	0.623586	-1.137995
O	6.224542	-1.384663	0.103224
C	6.638416	-2.545555	0.808334
H	6.178160	-2.588759	1.801824
H	7.720176	-2.463300	0.912954
H	6.394217	-3.455558	0.249043
C	0.389751	4.533305	1.306873
H	1.054781	4.971171	2.055247
H	-0.632469	4.563321	1.690942

H	0.445656	5.136019	0.386488
C	2.205153	2.976339	0.800612
H	2.503985	3.461714	-0.141897
H	2.443306	1.912317	0.733422
H	2.782833	3.410978	1.620093
C	-2.908388	3.923568	-0.086051
H	-2.144322	4.703524	-0.123534
H	-3.149985	3.709027	0.967053
H	-3.807020	4.294797	-0.584530
C	-3.450462	1.731118	-1.049402
H	-3.048375	0.979716	-1.729848
H	-4.307889	2.211881	-1.526674
H	-3.788727	1.230350	-0.128028

SCF energy: -1303.124412800
Geometry optimization at
M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)
No imaginary frequency
Zero-point correction: 0.478216
Enthalpy correction: 0.508196
Free energy correction: 0.416811

3-PF-OXb

C	-0.917916	2.537165	-0.238005
C	0.303441	2.522588	0.283541
N	1.354183	3.156861	0.898990
C	2.160536	2.343153	1.801285
H	2.501078	1.443740	1.281305
H	1.609246	2.059457	2.710679
H	3.046834	2.913150	2.090412
C	1.044484	4.484040	1.414689
H	1.972654	4.966268	1.730594
H	0.356634	4.442410	2.273596
H	0.589709	5.085137	0.624007
N	-2.115329	3.153543	-0.509157
C	-2.169669	4.565796	-0.159106
H	-1.863705	4.697292	0.881523
H	-3.198864	4.916645	-0.267699
H	-1.518289	5.176099	-0.804740
C	-2.676979	2.851015	-1.822057
H	-2.642751	1.774542	-1.995454
H	-2.125182	3.359147	-2.627905
H	-3.719632	3.177384	-1.846336
O	0.217927	-0.432131	1.393189
H	1.139992	-0.138279	1.425121
C	-1.740321	-0.642298	0.094972
C	-4.420279	-1.460062	0.027808
C	-2.408693	-0.977128	1.276623
C	-2.430444	-0.719656	-1.122493
C	-3.757915	-1.125201	-1.157388
C	-3.740342	-1.384454	1.245231
H	-1.882938	-0.920502	2.222570
H	-1.930757	-0.452405	-2.049916
H	-4.291849	-1.185218	-2.100552
H	-4.249413	-1.643001	2.167545
C	-5.844079	-1.889695	-0.057572
O	-6.468503	-1.977146	-1.095858
O	-6.374087	-2.171634	1.136894
C	-7.745075	-2.589859	1.130459
H	-8.378047	-1.804925	0.711160
H	-8.001204	-2.769027	2.173361
H	-7.858503	-3.505894	0.546806
C	0.532744	-0.509234	-1.134074
C	-0.311565	-0.150990	0.133386
H	0.086482	-1.276155	-1.775742
C	1.973105	-0.841998	-0.850101
C	4.625571	-1.482203	-0.244102

C	2.303046	-2.124839	-0.392694
C	2.978512	0.115795	-0.997695
C	4.302706	-0.202203	-0.700440
C	3.620242	-2.444109	-0.090181
H	1.521393	-2.871577	-0.275589
H	2.716479	1.108974	-1.349966
H	5.081586	0.543068	-0.821529
H	3.883453	-3.435678	0.264128
C	6.026379	-1.870159	0.086928
O	6.352879	-2.971447	0.481143
O	6.897672	-0.873050	-0.094605
C	8.267159	-1.177174	0.201040
H	8.619269	-1.991983	-0.435061
H	8.374124	-1.456783	1.251257
H	8.821551	-0.263848	-0.008352
O	0.348774	0.807289	-1.669462
C	-0.162755	1.309059	-0.385797

SCF energy: -1529.771413290

Geometry optimization at

M062X-D3(SMD,CH2Cl2)/6-31+G(d,p)

No imaginary frequency

Zero-point correction: 0.499327

Enthalpy correction: 0.533147

Free energy correction: 0.432218
